

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Desenvolvimento de Processos de Oxidação Fotocatalítica Solar para Depuração de Lixiviados de Aterro Sanitários

Rui Pedro Oliveira Gomes Ferreira

Dissertação submetida para a obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE – RAMO DE GESTÃO

Presidente do Júri: Professora Doutora Belmira de Almeida Ferreira Neto

Orientador académico: Doutor Vítor Pais Vilar

Co-Orientador académico: Professor Doutor Rui Boaventura

Co-Orientador académico: Mestre Tânia Valente Silva

Porto, Julho de 2012.

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2011/2012

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

Correio eletrónico: feup@fe.up.pt

Endereço eletrónico: <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente – 2011/2012 – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2012*.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

“Em Memória da minha Mãe”

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Doutor Vítor Pais Vilar pela oportunidade que me deu de desenvolver este trabalho, e por todo o apoio, confiança, incentivo, disponibilidade e simpatia manifestada ao longo da elaboração do mesmo.

Agradeço ao Doutor Rui Boaventura a disponibilidade, confiança, e ao incentivo disponibilizado na realização do trabalho.

Agradeço à Mestre Tânia Valente Silva, pela orientação, suporte, amabilidade, compreensão, disponibilidade, incentivo, motivação e persistência.

Agradeço aos meus companheiros de foto-Fenton, Petrick e Diego, com os quais foi uma honra e privilégio trabalhar e que me apoiaram sempre que necessitei.

Agradeço também a amabilidade, simpatia e educação da Cristiana, Raquel, Catarina, Joana, Tatiana, Sandra, Gabriela, Isabelli, Carmen e Filipe que me apoiaram ao longo do meu trabalho, bem como a motivação que me deram.

Agradeço ao Doutor Bruno Souza pela ajuda dada, apoio, paciência, confiança, e essencialmente ao incentivo oferecido nos momentos mais críticos.

Agradeço também aos amigos que conheci enquanto aluno da FEUP.

Agradeço ao LSRE pelo espaço e meios cedidos para a realização deste trabalho.

Os agradecimentos finais são para as pessoas fundamentais da minha vida, a minha Mãe e José Melo pelos bons princípios e valores que me inculcaram, pelo apoio, amizade e compreensão.

RESUMO

Um dos problemas ambientais associados à deposição de resíduos urbanos em aterros sanitários está relacionado com a geração de lixiviados, os quais resultam da percolação das águas pluviais através da massa de resíduos, acompanhado de extração de materiais dissolvidos e em suspensão.

Os lixiviados são efluentes que contêm elevadas concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos incluindo ácidos húmicos, azoto amoniacal, metais pesados, compostos xenobióticos e sais inorgânicos. Os lixiviados provenientes de aterros estabilizados devido às características mencionadas, nomeadamente a presença de compostos recalcitrantes, envolvem a necessidade de tecnologias eficientes na sua degradação. Os Processos de Oxidação Avançados demonstraram ser tecnologias com elevado potencial de oxidação deste tipo de compostos.

Durante a realização do presente trabalho, procedeu-se à otimização de alguns dos parâmetros mais significantes da reação de foto-Fenton, utilizando radiação solar artificial com o objetivo de promover a degradação dos compostos orgânicos recalcitrantes presentes no lixiviado proveniente de um aterro sanitário de resíduos urbanos.

As condições ótimas, definidas no conjunto de experiências realizadas, verificaram-se no ensaio realizado com acidificação por adição de H_2SO_4 , concentração inicial de ferro de $60 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{L}$, pH de 2,8, temperatura de 30°C , intensidade de radiação de 40 W/m^2 , utilizando como sal de ferro o FeSO_4 . O comportamento cinético da reação evidenciou num período inicial uma diminuição acentuada do COD devido à precipitação de matéria orgânica durante a etapa de acidificação. Registou-se um período de indução após a acidificação. A segunda parte da curva de degradação do COD evidenciou uma cinética de 1ª ordem (k) = $0,052 \pm 0,005 \text{ L/kJ}_{\text{UV}}$ e (r_0) = $32 \pm 3 \text{ mg/kJ}_{\text{UV}}$, com uma taxa de consumo de H_2O_2 de $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = $7,1 \pm 0,7 \text{ mmol H}_2\text{O}_2/\text{kJ}_{\text{UV}}$. Obteve-se uma mineralização de 64% ($\text{COD}_{\text{Final}}$ = 237 mg/L), consumindo-se 149 mM de H_2O_2 , registando-se uma redução em compostos aromáticos de 88%, após $23 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$.

ABSTRACT

One of the environmental problems associated with the deposition of waste in landfills is related to the generation of leachate, which results from the percolation of rainwater through the waste mass, followed by extraction of soluble and particulate materials.

The leachate is wastewater containing high concentrations of organic and inorganic contaminants including humic acids, nitrogen, ammonia, heavy metals, inorganic salts and xenobiotic compounds. The leachate from stabilized landfills due to the characteristics mentioned in particular the presence of recalcitrant compounds involve the need of efficient technologies in its degradation. The Advanced Oxidation Processes have proven to be technologies with high oxidation potential of such compounds.

During the present study, we proceeded to the optimization of some of the most significant parameters of the photo-Fenton reaction, using as radiation source a simulated solar radiation (SUNTEST) in order to increase the efficiency of degradation of recalcitrant organic compounds present in the leachate from a landfill for municipal waste.

The optimum conditions defined in the set of experiments, were the test conducted with acidification by addition of H_2SO_4 , initial concentration of 60 mg iron Fe^{2+}/L , pH of 2,8, temperature de 30 °C, radiation 40 W/m^2 , using the iron salt FeSO_4 . The kinetic behavior of the reaction showed in the initial period a marked decrease in the COD due precipitation of organic matter during the acidification step. The second part of the degradation curve of COD showed a first order kinetics (k) = $0,052 \pm 0,005 \text{ L}/\text{kJ}_{\text{UV}}$ and (r_0) = $32 \pm 3 \text{ mg}/\text{kJ}_{\text{UV}}$ with a consumption rate of H_2O_2 of $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = $7,1 \pm 0,7 \text{ mmol H}_2\text{O}_2/\text{kJ}_{\text{UV}}$. Was obtained a 64% mineralization ($\text{COD}_{\text{Final}}$ = 237 mg / L), consuming 149 mM of H_2O_2 , registering a reduction of aromatics of 88% after 23 $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
ÍNDICE	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XI
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ENQUADRAMENTO	1
1.2 OBJETIVOS	4
1.3 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO	5
2. REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 PRODUÇÃO E GESTÃO DE RESÍDUOS URBANOS	7
2.2 GESTÃO E TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS DE RESÍDUOS URBANOS	14
2.2.1 <i>Produção, composição e caracterização de lixiviados</i>	14
2.2.2 <i>Enquadramento legal</i>	20
2.2.3 <i>Sistemas de Tratamento dos lixiviados</i>	21
2.2.3.1 Sistemas convencionais	22
2.2.3.2 Tratamentos físico-químicos	23
2.2.3.3 Sistemas alternativos	27
2.2.4 <i>Sistemas de Tratamento em Portugal</i>	28
2.3 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POAS)	31
2.3.1 <i>O Radical Hidroxilo</i>	32
2.3.2 <i>Reagente de Fenton</i>	35
2.3.3 <i>Foto-Fenton</i>	36
2.3.3.1 Parâmetros que influenciam o processo	38
2.3.3.1.1 pH	38
2.3.3.1.2 Concentração de H ₂ O ₂	39
2.3.3.1.3 Concentração de Fe ²⁺	40
2.3.3.1.4 Temperatura	41
2.3.3.1.5 Fluxo da radiação	42

2.3.4	<i>Foto-Fenton Solar</i>	43
2.3.4.1	Reatores Fotocatalíticos Solares	44
2.3.4.1.1	Coletores concentradores	44
2.3.4.1.2	Coletores não-concentradores	45
2.3.4.1.3	Concentradores Parabólicos Compostos	46
3.	CASO DE ESTUDO	50
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1	REAGENTES	51
4.2	INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL	51
4.3	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	54
4.3.1	<i>pH e Temperatura</i>	54
4.3.2	<i>Ferro Dissolvido</i>	54
4.3.3	<i>Peróxido de Hidrogénio</i>	54
4.3.4	<i>Polifenóis</i>	55
4.3.5	<i>Carbono Orgânico Dissolvido (COD)</i>	55
4.3.6	<i>Conteúdo em compostos aromáticos</i>	55
4.3.7	<i>Carência Química de Oxigénio (CQO)</i>	56
4.3.8	<i>Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅)</i>	56
4.3.9	<i>Sulfatos, cloretos, azoto amoniacal, nitratos, nitritos, fosfatos, sódio, potássio, magnésio e cálcio</i>	56
4.3.10	<i>Azoto Total Dissolvido</i>	56
4.3.11	<i>Sólidos Suspensos Totais (SST)</i>	57
4.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
4.4.1	<i>Avaliação do processo de acidificação</i>	57
4.4.2	<i>Otimização dos parâmetros da reação de foto-Fenton</i>	58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	CARATERIZAÇÃO DO LIXIVIADO	61
5.2	AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ACIDIFICAÇÃO	62
5.3	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE FERRO	66
5.4	DETERMINAÇÃO DO PH ÓTIMO	69
5.5	DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA ÓTIMA	72
5.6	AVALIAÇÃO DO TIPO DE ÁCIDO	76
5.7	DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA INTENSIDADE DA RADIAÇÃO	79
5.8	DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO OXALATO DE POTÁSSIO (K ₂ C ₂ O ₄)	81
6.	CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHO FUTURO	86

6.1	CONCLUSÕES	86
6.2	PROPOSTAS PARA TRABALHO FUTURO	87
	BIBLIOGRAFIA	88
	ANEXOS	98

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE RU NA UE.	7
FIGURA 2.2 SISTEMAS DE GESTÃO DE RESÍDUOS URBANOS.	10
FIGURA 2.3 PERCENTAGEM DE RU ENVIADOS PARA ATERRO NA UE.	11
FIGURA 2.4 RESÍDUOS URBANOS PRODUZIDOS POR TIPO DE OPERAÇÃO DE DESTINO EM PORTUGAL.	12
FIGURA 2.5 BALANÇO HÍDRICO NUM ATERRO SANITÁRIO.	14
FIGURA 2.6 PROCESSOS DE TRATAMENTO EM PORTUGAL.	29
FIGURA 2.7 VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DA RADIAÇÃO (R) COM O FLUXO FOTÓNICO (I).	42
FIGURA 2.8 VALORES MÉDIOS ANUAIS DE RADIAÇÃO GLOBAL (kWh/m ²).	43
FIGURA 2.9 DISTRIBUIÇÃO DA QUANTIDADE DE RADIAÇÃO GLOBAL ANUAL (kcal/cm ²).	44
FIGURA 2.10 ESQUEMA DE UM CONCENTRADOR PARABÓLICO COMPOSTO.	47
FIGURA 3.1 ESQUEMA DO TRATAMENTO DO LIXIVIADO NO ATERRO.	50
FIGURA 4.1 INSTALAÇÃO LABORATORIAL. (A) SIMULADOR DE RADIAÇÃO SOLAR, (B) COLETOR PARABÓLICO COMPOSTO	52
FIGURA 4.2 ESQUEMA DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.	53
FIGURA 5.1 CONCENTRAÇÃO DE COD EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE ACIDIFICAÇÃO COM H ₂ SO ₄ .	63
FIGURA 5.2 CONCENTRAÇÃO DE SST EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE ACIDIFICAÇÃO COM H ₂ SO ₄ .	64
FIGURA 5.3 CONCENTRAÇÃO DE COD EM FUNÇÃO DOS ÁCIDOS UTILIZADOS À TEMPERATURA DE 20°C.	65
FIGURA 5.4 CONCENTRAÇÃO DE SST EM FUNÇÃO DOS ÁCIDOS UTILIZADOS À TEMPERATURA DE 20 °C.	66
FIGURA 5.5 EVOLUÇÃO DO COD, H ₂ O ₂ CONSUMIDO E CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL DISSOLVIDO DURANTE A REACÇÃO DE FOTO-FENTON PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE FERRO TOTAL DISSOLVIDO (FeSO ₄).	67
FIGURA 5.6 EVOLUÇÃO DO COD, H ₂ O ₂ CONSUMIDO, pH (H ₂ SO ₄) E CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL DISSOLVIDO (FeSO ₄) DURANTE A REACÇÃO DE FOTO-FENTON PARA DIFERENTES VALORES DE PH.	72
FIGURA 5.7 EVOLUÇÃO DO COD, H ₂ O ₂ CONSUMIDO, TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL DISSOLVIDO (FeSO ₄) DURANTE A REACÇÃO DE FOTO-FENTON PARA DIFERENTES VALORES DE TEMPERATURA.	75
FIGURA 5.8 EVOLUÇÃO DO COD, H ₂ O ₂ CONSUMIDO E CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL DISSOLVIDO (FeSO ₄) DURANTE A REACÇÃO DE FOTO-FENTON PARA DIFERENTES TIPOS DE ÁCIDO.	78
FIGURA 5.9 EVOLUÇÃO DO COD, CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL DISSOLVIDO (FeSO ₄) E H ₂ O ₂ CONSUMIDO DURANTE A REACÇÃO DE FOTO-FENTON PARA DIFERENTES VALORES DE INTENSIDADE DE RADIAÇÃO.	81
FIGURA 5.10 EVOLUÇÃO DO COD, H ₂ O ₂ CONSUMIDO E CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL DISSOLVIDO DURANTE A REACÇÃO DE FOTO-FENTON PARA DIFERENTES COMBINAÇÕES DE SAL FERRO E OXALATO.	84

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS LIXIVIADOS CONSOANTE A IDADE DO ATERRO	18
TABELA 2.2 VALORES LIMITES DE EMISSÃO NA DESCARGA DE ÁGUAS RESIDUAIS.	20
TABELA 2.3 ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS EM FUNCIONAMENTO NOS ATERROS EM PORTUGAL CONTINENTAL E DESTINO FINAL DOS EFLUENTES TRATADOS.	30
TABELA 2.4 POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO DE DIFERENTES ESPÉCIES.	32
TABELA 2.5 VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS COLETORES CONCENTRADORES E NÃO CONCENTRADORES.	46
TABELA 4.1 DESCRIÇÃO DOS REAGENTES.	51
TABELA 4.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS ENSAIOS REALIZADOS.	60
TABELA 5.1 CARATERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO LIXIVIADO.	61
TABELA 5.2 VALORES OBTIDOS NOS ENSAIOS REALIZADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE FERRO.	69
TABELA 5.3 VALORES OBTIDOS NOS ENSAIOS REALIZADOS COM DIFERENTES VALORES DE pH.	70
TABELA 5.4 VALORES OBTIDOS NOS ENSAIOS REALIZADOS COM DIFERENTES VALORES DE TEMPERATURAS.	74
TABELA 5.5 VALORES OBTIDOS NOS ENSAIOS REALIZADOS COM DIFERENTES TIPOS DE ÁCIDO.	77
TABELA 5.6 VALORES OBTIDOS NOS ENSAIOS REALIZADOS COM DIFERENTES INTENSIDADES.	79
TABELA 5.7 VALORES OBTIDOS NOS ENSAIOS REALIZADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE OXALATO DE POTÁSSIO.	82

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CBO_5	<i>Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias</i>	<i>mg O₂/L</i>
CI	<i>Carbono Inorgânico</i>	<i>mg C/L</i>
COD	<i>Carbono Orgânico Dissolvido</i>	<i>mg C/L</i>
CPC	<i>Concentrador Parabólico Composto</i>	
CQO	<i>Carência Química de Oxigénio</i>	<i>mg O₂/L</i>
CT	<i>Carbono Total</i>	<i>mg C/L</i>
k	<i>Constante cinética</i>	
OD	<i>Oxigénio Dissolvido</i>	<i>mg O₂/L</i>
$PERSU$	<i>Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos</i>	
$POAs$	<i>Processos de Oxidação Avançados</i>	
r_0	<i>Velocidade Inicial da Reação</i>	<i>mg/kJ_{UV}</i>
SST	<i>Sólidos Suspensos Totais</i>	<i>mg/L</i>
$SGRU$	<i>Sistema de Gestão de Resíduos Urbanos</i>	
UE	<i>União Europeia</i>	
UV	<i>Ultravioleta</i>	
VLE	<i>Valores Limite de Emissão</i>	

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

Nas últimas décadas a produção de resíduos aumentou significativamente devido ao excessivo crescimento populacional e à sua alteração de hábitos de consumo. A intensificação da migração das áreas rurais para urbanas, o aumento de produtos descartáveis e o elevado consumo que caracteriza as sociedades contemporâneas contribuíram para o crescimento exponencial da produção de resíduos (Ribeiro, et al., 2011).

Anualmente geram-se na União Europeia (UE) aproximadamente 1,1 mil milhões de toneladas de resíduos, sendo que desses 250 milhões de toneladas são resíduos urbanos (RU). Apesar dos esforços efetuados a nível comunitário e nacional, tendo como objetivo prevenir a produção de resíduos e promover a sua reutilização através da sua reciclagem e valorização, uma elevada quantidade de resíduos têm como destino final o aterro. Em Portugal, durante o ano de 2007 produziram-se cerca de 5 milhões de toneladas de RU, sendo que cerca de 65% tiveram como destino final a sua deposição em aterro (Martinho, et al., 2008).

A deposição em aterro, como método de deposição final de resíduos, é globalmente aceite devido às suas vantagens económicas. Os estudos efetuados que estabelecem uma comparação entre os diversos meios possíveis de eliminação dos RU (aterros, incineração, compostagem) demonstraram que o mais barato, em termos de exploração e custos de capital, é a deposição em aterro e este, para além das suas vantagens económicas, possibilita a minimização dos impactes ambientais e permite que os resíduos se decomponham em condições controladas até à sua transformação em material inerte e estabilizado (Renou, et al., 2008).

Um dos problemas ambientais associados à deposição de resíduos urbanos em aterros sanitários consiste na geração de lixiviados, sendo que estes resultam da percolação das

águas pluviais através da massa de resíduos, acompanhado de extração de materiais dissolvidos e em suspensão (Kurniawan, et al., 2006; Primo, et al., 2008). Os lixiviados são efluentes que contêm elevadas concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos incluindo ácidos húmicos, azoto amoniacal, metais pesados, compostos xenobióticos e sais inorgânicos e que necessitam de ser removidos devido à sua toxicidade e consequentes impactes no ambiente (Wiszniewski, et al., 2006).

A prevenção e controlo da contaminação das massas de água (superficiais e subterrâneas) e do solo subjacentes ao aterro torna-se por isso fundamental no sentido de mitigar esses impactes, sendo efetuada através da recolha e tratamento adequado dos lixiviados. O sistema de tratamento de lixiviados depende da composição do lixiviado e esta varia muito de acordo com a idade do aterro e do estágio em que se encontra a fase de geração de biogás, sendo também influenciada pela composição da massa de resíduos depositados e da precipitação (Russo, 2005; Martinho, et al., 2008).

Dos principais tipos de tratamento de lixiviados utilizados em Portugal destacam-se os tratamentos biológicos por lamas ativadas ou lagoas de arejamento associados a sistemas de osmose inversa (32%) e os tratamentos biológicos por lamas ativadas associados a tratamento físico-químico (25%) (Martinho, et al., 2008).

Os tratamentos biológicos são normalmente utilizados para remover os compostos orgânicos biodegradáveis devido à sua relação custo-eficácia (Primo, et al., 2008). Estes são eficazes no tratamento de lixiviados provenientes de aterros novos mas são ineficazes no tratamento de lixiviados estabilizados devido à presença de compostos recalcitrantes, ou seja, compostos que possuem uma reduzida biodegradabilidade e/ou elevada estabilidade química (Hermosilla, et al., 2009). A sua natureza recalcitrante envolve a necessidade de tecnologias alternativas para remover eficientemente as cargas orgânicas presentes nesses efluentes (Primo, et al., 2008).

Os Processos de Oxidação Avançados (POAs) demonstraram ser tecnologias capazes de degradarem uma grande variedade de compostos de lixiviados provenientes de aterros

estabilizados. Foi demonstrado que os POAs podem obter elevadas eficiências na remoção de compostos orgânicos de lixiviados, comparativamente com outras tecnologias (coagulação, adsorção em carvão ativado, filtração através de membranas e/ou outros processos de separação) que apenas efetuam a transferência de fase dos contaminantes (Hermosilla, et al., 2009). Os POAs são capazes de oxidar os compostos orgânicos recalcitrantes em substâncias inofensivas e conduzir à sua mineralização obtendo como produtos finais dióxido de carbono e água. Estes processos envolvem a geração de radicais hidroxilo (OH^\bullet) que tem um elevado potencial de oxidação e são capazes de oxidar praticamente todos os poluentes orgânicos (Primo, et al., 2008; Zapata, et al., 2009a; Rocha et al., 2011).

Apesar dessas tecnologias serem muito eficazes, se forem aplicadas apenas como o único tratamento tornam-se bastante dispendiosas (Primo, et al., 2008). Uma redução significativa do custo do tratamento dos lixiviados pode ser obtida pela combinação de POAs com processos biológicos (Wiszniewski, et al., 2006; Zapata, et al., 2009b).

Assim, é importante determinar qual a melhor opção de tratamento assim como as condições ótimas operacionais para conseguir a máxima remoção de compostos recalcitrantes. A utilização de POAs, como um pré-tratamento, para aumentar a biodegradabilidade dos compostos orgânicos recalcitrantes, pode ser justificada se os produtos intermédios forem facilmente degradáveis pelos microrganismos, num tratamento biológico a jusante.

A abordagem ao problema deve ser sustentável, económica, adaptável às condições específicas dos locais e capaz de se enquadrar com a legislação vigente. Devem ser avaliadas as diferentes soluções em termos de engenharia para uma gestão dos lixiviados a longo prazo (Meeroff, et al., 2012).

1.2 Objetivos

O estudo efetuado teve como principal objetivo a otimização de alguns dos parâmetros mais significantes da reação de foto-Fenton, no tratamento de um lixiviado proveniente de um aterro de RU, utilizando como fonte de radiação um simulador da radiação solar (SUNTEST). O aterro encontra-se em funcionamento há mais de dez anos, pelo que o lixiviado possui características de um lixiviado estabilizado, e como tal o seu tratamento biológico revela-se ineficaz devido à presença de compostos orgânicos recalcitrantes.

Procedeu-se à otimização dos parâmetros operacionais envolvidos na oxidação fotocatalítica no sentido de aumentar a eficiência na degradação dos compostos orgânicos recalcitrantes, aumentando consequentemente a biodegradabilidade dos lixiviados, para que após o tratamento biológico este cumpra as normas de descarga, garantindo a qualidade do meio aquático, a proteção da saúde pública e dos solos.

No decorrer deste estudo procedeu-se à caracterização físico-química do lixiviado, avaliou-se o processo de acidificação na redução de carbono orgânico dissolvido (COD) e sólidos suspensos totais (SST) presentes no lixiviado através da utilização de diferentes ácidos, nomeadamente ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou a utilização conjunta. Determinou-se experimentalmente a influência da concentração de ferro, do pH, do ácido, da temperatura, da intensidade da radiação e da adição de oxalato de potássio na oxidação fotocatalítica à escala laboratorial. Esta investigação enquadra-se no contexto académico da engenharia do ambiente, na medida em que integra dois dos seus principais domínios de especialidade: as águas residuais e os resíduos.

1.3 Estrutura e Organização

A presente dissertação encontra-se estruturada em seis capítulos. No capítulo introdutório, é efetuado um enquadramento genérico sobre a temática do estudo e da sua relevância, descrevendo-se os objetivos, e a organização deste estudo.

O segundo capítulo é dedicado à revisão da literatura, no primeiro subcapítulo aborda-se a produção e gestão de resíduos urbanos, faz-se um enquadramento histórico da sua evolução, referencia-se a situação comunitária e nacional em matéria de deposição de resíduos em aterro e os principais impactes da deposição de resíduos em aterro, em particular os relacionados com a produção dos lixiviados.

No segundo subcapítulo enquadra-se a problemática da gestão e tratamento de lixiviados de aterros sanitários de resíduos urbanos em Portugal. O primeiro subcapítulo é dedicado aos fatores que influenciam a produção e composição dos lixiviados. O segundo subcapítulo refere-se à legislação aplicável em termos de controlo e monitorização do lixiviados. O terceiro subcapítulo refere-se aos principais sistemas de tratamento nomeadamente os convencionais e os alternativos.

O terceiro subcapítulo da revisão da literatura é dedicado aos Processos de Oxidação Avançados. No qual se efetua a abordagem aos fundamentos teóricos dos processos de oxidação avançados, destacando-se os parâmetros que influenciam o processo e a tecnologia utilizada, nomeadamente os reatores fotocatalíticos solares.

No terceiro capítulo é apresentado o caso de estudo e descrito o processo de tratamento do lixiviado no aterro.

O quarto capítulo da dissertação é dedicado à descrição da metodologia adotada no desenvolvimento do trabalho de investigação no sentido de alcançar os objetivos propostos. Apresenta-se os instrumentos de análise e os procedimentos utilizados.

A análise dos resultados e a sua discussão compõem o quinto capítulo. Efetua-se no primeiro subcapítulo a análise da caracterização do lixiviado proveniente do aterro de resíduos urbanos. No segundo subcapítulo efetua-se a análise e discussão do processo de acidificação na redução de carbono orgânico dissolvido e sólidos suspensos totais presentes no lixiviado através da utilização de diferentes ácidos. Nos restantes subcapítulos efetua-se a análise e discussão da influência da concentração de ferro, do pH, do ácido, da temperatura, da intensidade da radiação e da adição de oxalato de potássio na oxidação fotocatalítica à escala laboratorial.

O sexto capítulo é reservado às conclusões e propostas para trabalho futuro.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Produção e Gestão de Resíduos Urbanos

No século XX o aparecimento e produção de novos materiais resultantes do desenvolvimento tecnológico e científico associado ao elevado consumo por parte da sociedade aumentaram consideravelmente a produção de resíduos, sendo esta proporcional ao crescimento da população, ao desenvolvimento das cidades e ao aumento dos níveis de consumo praticados, tendo-se transformado nos últimos anos num dos mais importantes desafios ambientais (Levy & Cabeças, 2006). Segundo os dados do EUROSTAT a produção de resíduos urbanos (RU) no ano de 2010 ao nível da União Europeia (UE) constituída por 27 países foi de 252.195 milhares de toneladas (Figura 2.1).

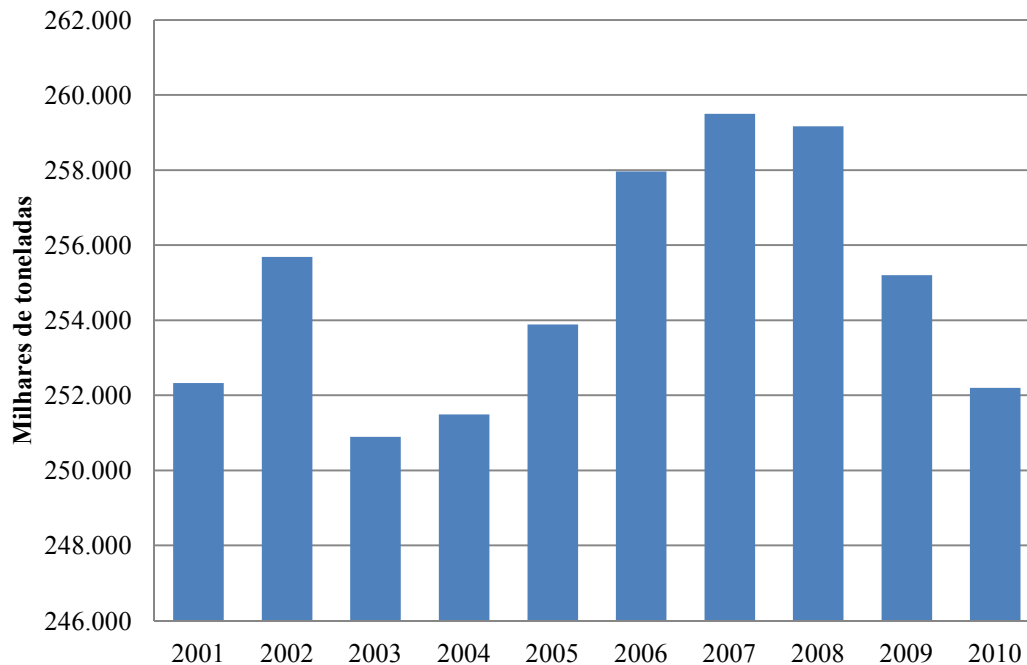


Figura 2.1 Evolução da produção de RU na UE (EUROSTAT, 2012).

A produção total de RU em Portugal Continental, no ano de 2010, foi aproximadamente de 5.184 mil toneladas, registando-se um decréscimo de cerca de 0,03% relativamente ao ano de 2009. Em termos de capitação, verifica-se uma tendência de estabilização dos valores de capitação em Portugal Continental e nos restantes países da UE. A capitação anual em 2010 foi de 511 kg/hab.ano, correspondente a uma produção diária de RU de 1,4 kg por habitante. Ao nível da UE 15 o valor de capitação média foi cerca de 600 kg/hab.ano (ERSAR, 2011).

De acordo com o Decreto-Lei n.º 178/2006, alterado e republicado pelo Decreto-Lei n.º 73/2011, Resíduo Urbano é “o resíduo proveniente de habitações bem como outro resíduo que, pela sua natureza ou composição, seja semelhante ao resíduo proveniente de habitações”.

O problema da eliminação de resíduos é de âmbito internacional, com muitos países a sofrerem de problemas similares e, durante décadas a resposta da maior parte dos governos e operadores do setor dos resíduos, passava pela queima ou enterramento dos resíduos (Read, et al., 1997). Em Portugal, a gestão dos RU consistiu até finais da década de 90 do Século XX, na deposição dos RU em lixeiras a céu aberto (76%) e vazadouros “controlados” (14%), provocando consequentemente problemas ao nível da contaminação do ar, dos solos, das águas superficiais e subterrâneas e originando riscos para a saúde das populações (Martinho, et al., 2008).

A aprovação do Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU), em 1997 e reeditado em 1999 tinha como objetivo estruturar as estratégias na gestão de RU para o período 1997-2006 (ERSAR, 2011). Este documento baseou-se em princípios estratégicos da UE para o sector com a aplicação de uma hierarquia de princípios colocando em primeiro lugar a prevenção (redução e reutilização), seguidos da valorização (reciclagem material, reciclagem orgânica e valorização energética) e, como solução fim de linha, o confinamento seguro (Russo, 2005).

Após a aplicação deste plano estratégico deu-se passos fundamentais na concretização de uma política de resíduos. A gestão de RU sofreu uma evolução de carácter político e legislativo. Estabeleceu-se como meta o encerramento de todas as lixeiras, reorganizou-se as entidades gestoras através da criação de sistemas multimunicipais e intermunicipais, construíram-se infraestruturas de valorização e eliminação e criaram-se sistemas de recolha seletiva (ERSAR, 2011). O encerramento das lixeiras originou consequentemente a sua substituição por aterros sanitários, que começaram a operar por todo o país (Martinho, et al., 2008). Um aterro consiste numa “instalação de eliminação para a disposição de resíduos acima ou abaixo da superfície natural (deposição subterrânea), incluindo: as instalações de eliminação internas (os aterros onde o produtor de resíduos efetua a sua própria eliminação de resíduos no local da produção); e uma instalação permanente (por um período superior a um ano), usada para armazenagem temporária” (Decreto-Lei n.º 183, 2009).

A atual política de gestão de resíduos que se encontra consubstanciada no Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro estabelece o regime geral de gestão de resíduos. Este diploma veio determinar a necessidade de elaboração de um novo plano específico de gestão de RU, revendo a estratégia patente no PERSU. O PERSU II, aprovado pela Portaria n.º 187/2007, de 12 de Fevereiro, constitui um instrumento estratégico diretor de gestão dos RU para o período 2007-2016 (Portaria n.º 187, 2007).

A atividade de gestão de RU é um conceito no qual se englobam as atividades de deposição, recolha, transporte, armazenagem, triagem, valorização e eliminação dos resíduos provenientes de habitações, assim como outros resíduos que, devido à sua natureza ou composição, apresentem características similares aos resíduos provenientes de habitações (APA, 2011).

Relativamente ao Sistema de Gestão de Resíduos Urbanos (SGRU), este apresenta uma estrutura composta de meios humanos, logísticos, equipamentos e infraestruturas, tendo como objetivo a execução das operações associadas à gestão dos RU. No início do ano de 2011 existiam 23 SGRU que se apresentavam distribuídos geograficamente pela

totalidade do território continental (Figura 2.2), dos quais 12 são Multimunicipais e 11 Intermunicipais. Os sistemas Multimunicipais (por atribuição ou concessão) apresentam-se identificados com letra maiúscula e os sistemas representados com letra minúscula são respeitantes aos Intermunicipais (municípios isolados ou em associação) (APA, 2011).

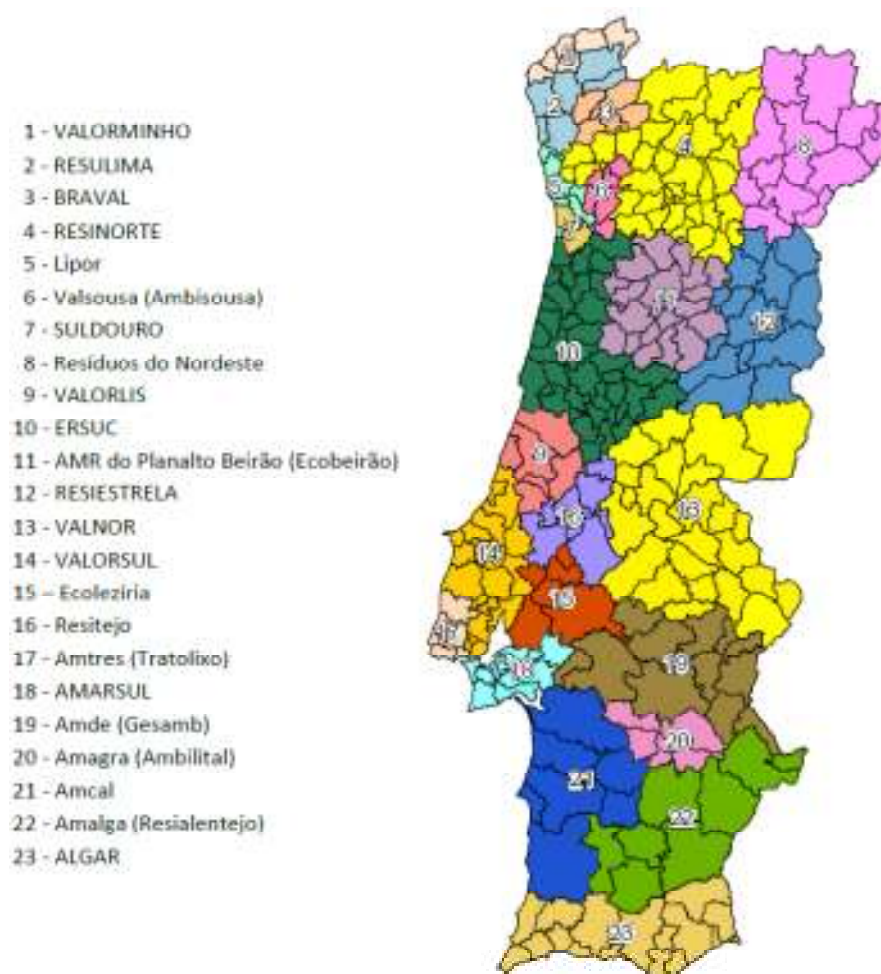


Figura 2.2 Sistemas de Gestão de Resíduos Urbanos (APA, 2011).

Os atuais SGRU conjugam soluções integradas de valorização, tratamento, e confinamento técnico, minimizando assim a deposição de resíduos em aterro, no entanto, apesar das diversas soluções de tratamento e valorização de resíduos a

deposição de RU em aterro sanitário consiste atualmente numa prática fundamental num sistema de gestão integrada de resíduos, quer como solução fim de linha dos refugos produzidos nos processos de tratamento (*e.g.* compostagem, incineração, digestão anaeróbia da fração orgânica dos RU), quer como opção única de tratamento (Levy & Cabeças, 2006; Martinho, et al., 2008). No entanto é importante realçar cada vez mais o papel de fim de linha dos aterros sanitários na cadeia de gestão de um sistema integrado de gestão de resíduos. Verifica-se na Figura 2.3 que a deposição em aterro continua a ser a opção predominante de tratamento de RU a nível europeu. Em 2008 cerca de 40% dos RU da UE de 27 países foram depositados em aterro.

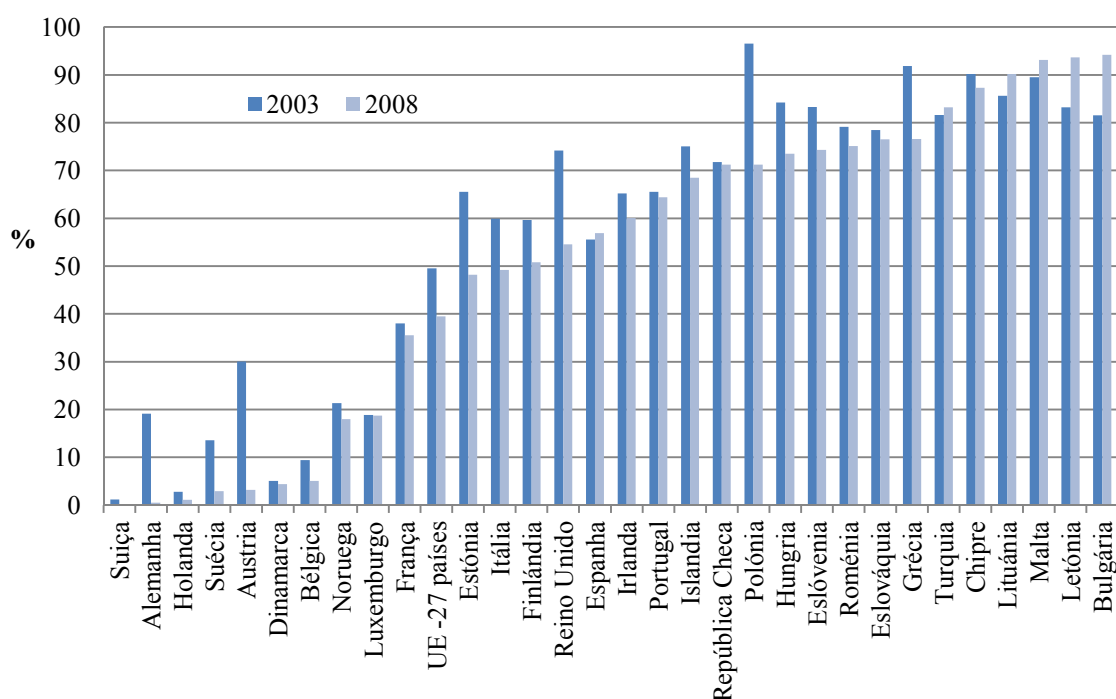


Figura 2.3 Percentagem de RU enviados para Aterro na UE (EEA, 2012).

A deposição em aterro subsiste como principal destino dado aos RU, em Portugal Continental, sendo que em 2010 cerca de 60% dos resíduos produzidos tiveram estas

infraestruturas como principal destino (Figura 2.4). No entanto registou-se em 2010, uma diminuição dos quantitativos sujeitos a esta operação. Verificou-se uma ligeira diminuição relativamente aos RU enviados para valorização energética e valorização orgânica, correspondentes a cerca de 0,6% e 0,56%, respetivamente. Relativamente à recolha seletiva, registou-se ao longo dos últimos anos uma tendência de crescimento, verificando-se entre 2009 e 2010 um aumento de cerca de 2,05%.

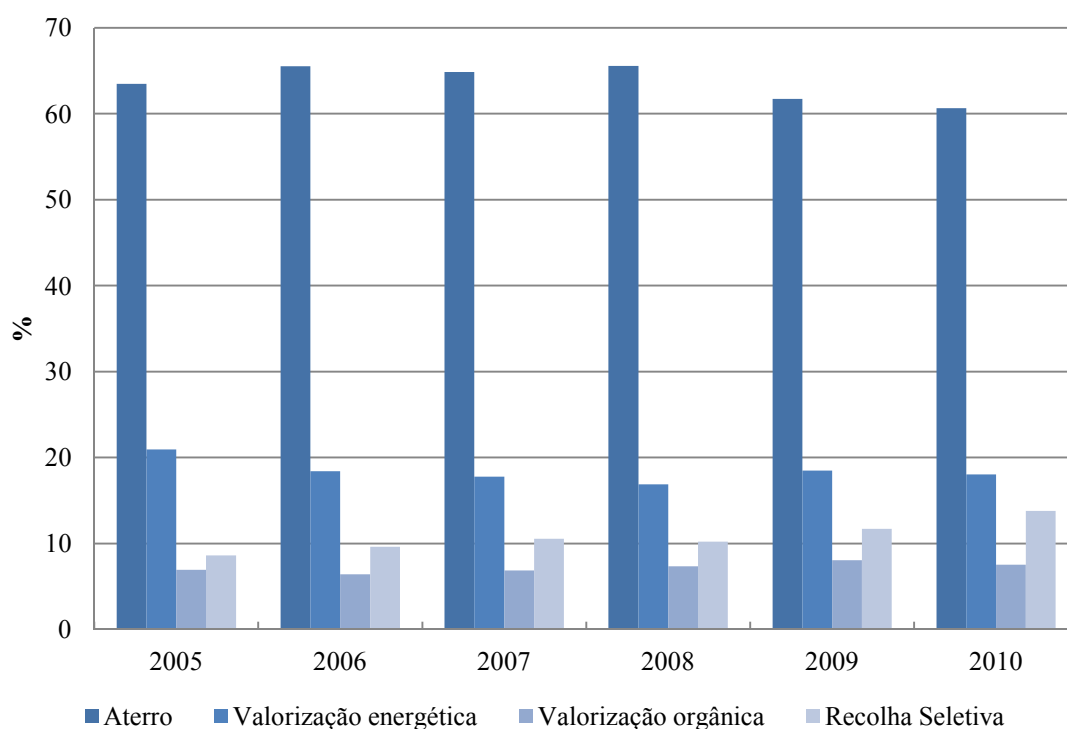


Figura 2.4 Resíduos urbanos produzidos por tipo de operação de destino em Portugal (APA, 2011).

O aterro sanitário consiste num dos métodos de gestão de RU mais utilizados devido à maturidade da tecnologia e aos benefícios económicos, apesar da produção de lixiviados consistir numa importante desvantagem (Hermosilla, et al., 2009). Um aterro sanitário pode ser considerado um reator bioquímico em que os *inputs* são os resíduos, as águas pluviais e a energia, e os *outputs* são o biogás e os lixiviados, resultantes da degradação da massa de resíduos e da precipitação (Tchobanoglous, et al., 1993).

O Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto transpõe para a ordem jurídica nacional a Diretiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de Abril, relativa à deposição de resíduos em aterros e estabelece o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro, as características técnicas e os requisitos a observar na conceção, licenciamento, construção, exploração, encerramento e pós-encerramento de aterros, alterada pelo Regulamento (CE) n.º 1882/2003, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 29 de Setembro, aplica a Decisão n.º 2003/33/CE, de 19 de Dezembro de 2002, e revoga o Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio. Estabelece as características técnicas específicas para cada classe de aterros classificando-os em:

- Aterro para resíduos inertes;
- Aterro para resíduos não perigosos;
- Aterro para resíduos perigosos

Os aterros, em função da respetiva classe, nomeadamente os aterros de RU que se integram na classe “aterro para resíduos não perigosos” “estão sujeitos ao cumprimento dos requisitos técnicos constantes do anexo I ao presente decreto-lei, do qual faz parte integrante, referentes à localização, ao controlo de emissões e proteção do solo e das águas, à estabilidade, aos equipamentos, às instalações e infraestruturas de apoio e ao encerramento e integração paisagística” (Decreto-Lei n.º 183, 2009).

Um dos requisitos relativos a controlo de emissões e proteção do solo e das águas advoga que os lixiviados recolhidos devem ter um tratamento e um destino final adequados, de acordo com a legislação aplicável, constituindo este um dos maiores desafios a resolver na gestão destas infraestruturas assumindo-se como um dos mais importantes processos de controlo de poluição.

2.2 Gestão e Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários de Resíduos Urbanos

2.2.1 Produção, composição e caracterização de lixiviados

A produção de lixiviados é uma consequência da deposição de RU em aterros sanitários, e resulta da geração de efluentes líquidos como consequência de percolação das águas pluviais através da massa de resíduos, dos processos bioquímicos nas células dos resíduos, da água que está contida nos resíduos e da água que se liberta como consequência das reações de decomposição dos mesmos (Martinho, et al., 2008; Renou, et al., 2008).

A determinação da quantidade de lixiviados produzidos pode ser efetuada através da realização de um balanço hídrico, como o que está representado na Figura 2.5, no qual são contabilizados os volumes de água que entram e que saem no sistema num determinado intervalo de tempo. A quantidade de lixiviado gerado (L), pode ser calculada através da expressão (1) (Martinho, et al., 2008):

$$L = P + R_{ON} + U - ET - R_{OFF} \quad (1)$$

Sendo: L = Lixiviados (mm) P = Precipitação acumulada (mm) R_{ON} = Afluxo de água superficial (mm) U = Afluxo de água subterrânea (mm) ET = Evapotranspiração média (mm) R_{OFF} = Escoamento superficial (mm).



Figura 2.5 Balanço hídrico num aterro sanitário (Martinho, et al., 2008).

A produção máxima de lixiviados ocorre geralmente, no final do Inverno e durante a Primavera. Uma forma expedita de estimar o valor teórico da quantidade de lixiviados é assumir, na ausência ou insuficiência de informação, que o valor representa cerca de 30% da precipitação anual média (Martinho, et al., 2008).

Um dos métodos mais referenciados na literatura para a determinação da quantidade de lixiviados consiste no “*Hydrologic Evaluation of Landfill Performance (HELP) Model*”, desenvolvido por Schroeder (1983) da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), este é um modelo hidrológico para efetuar análises de balanços hídricos de aterros, sistemas de coberturas e outras instalações de confinamento de resíduos. Este modelo com base nos dados climatéricos, na propriedade dos solos e projeto do aterro fornece soluções que consideram os efeitos da armazenagem à superfície, do degelo, do escoamento superficial, infiltração, evapotranspiração, crescimento vegetativo, capacidade de armazenamento de humidade do solo, drenagem subsuperficial lateral, recirculação de lixiviados, drenagem vertical e perdas através do solo, da geomembrana ou geocompósito (Lema, et al., 1988; Schroeder, et al., 1994; Martinho, et al., 2008).

Um dos fatores que tem uma enorme influência na produção de lixiviado é o clima porque afeta a entrada de precipitação e perdas devido a evaporação. A produção de lixiviado também depende da natureza do resíduo, nomeadamente do seu conteúdo em água e do seu grau de compactação. A produção de lixiviados é geralmente superior quando os resíduos estão menos compactados, dado que a compactação reduz as taxas de infiltração (Lema, et al., 1988; Renou, et al., 2008).

Após a disposição de resíduos num aterro os resíduos biodegradáveis decompõem-se por processos aeróbios e anaeróbios (Russo, 2005; Kurniawan, et al., 2006).

A fase aeróbia consiste na primeira etapa de degradação da matéria orgânica, este é um período inferior a 2 ou 3 meses, no qual o oxigénio presente inicialmente nos poros da massa de resíduos se difunde através das camadas superiores possibilitando a atividade de microrganismos aeróbios. Após este período o oxigénio vai-se esgotando devido ao

consumo pelos microrganismos aeróbios e às operações de recobrimento que impedem a sua difusão pelas diversas camadas. Nesta fase o oxigénio do ar consiste no recetor final dos eletrões das reações de oxi-redução que são fortemente exotérmicas. Verificam-se ao longo deste período temperaturas elevadas na massa de resíduos estabelecendo-se perfis térmicos característicos. Nesta fase ocorre a produção de água e dióxido de carbono (Russo, 2005).

A fase anaeróbia constitui a etapa mais longa da degradação dos RU. O processo de digestão anaeróbia divide-se em quatro fases principais: Hidrólise, Acidogénese, Acetogénese e Metanogénese (Alves & Oliveira, 2003; Russo, 2005).

A hidrólise consiste na conversão de polímeros orgânicos (proteínas, hidratos de carbono e lípidos) em produtos solúveis através da ação de enzimas extracelulares. Estas enzimas são excretadas pelas bactérias fermentativas. Os produtos resultantes desta etapa consistem em monómeros orgânicos, nomeadamente aminoácidos, açúcares e ácidos orgânicos de cadeia longa. Os fatores que afetam o grau e a taxa de hidrólise do substrato são: a temperatura do reator; o tempo de residência do substrato no reator; a composição do substrato; o tamanho das partículas; o pH do meio; a concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e a concentração de produtos da hidrólise (Alves & Oliveira, 2003; Russo, 2005; Santos, 2010).

Na acidogénese ou fermentação, ocorre o transporte dos produtos resultantes da hidrólise para o interior das células das bactérias fermentativas, nas quais ocorre a transformação em produtos intermediários (ácidos orgânicos voláteis (AOV), álcoois), dióxido de carbono e hidrogénio. Os AOV formados na acidogénese consistem nos compostos intermediários mais importantes no processo de digestão anaeróbia, englobando diversos ácidos, dos quais se destaca o ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) e o ácido propiónico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$) dado que estes são formados em maior quantidade do que os restantes (Alves & Oliveira, 2003; Russo, 2005; Santos, 2010).

Na acetogénese ocorre a transformação dos produtos da acidogénese em acetato, dióxido de carbono (CO_2) e hidrogénio (H_2), devido às bactérias homoacetogénicas e às bactérias sintróficas (Alves & Oliveira, 2003; Russo, 2005). O pH do lixiviado irá descer para valores de 5 ou inferiores devido à presença de ácidos orgânicos e às concentrações elevadas de CO_2 no aterro. A CBO_5 (Carência Bioquímica de Oxigénio), a CQO (Carência Química de Oxigénio) e a condutividade do lixiviado irão aumentar significativamente durante esta fase devido à dissolução de ácidos orgânicos no lixiviado. Devido ao pH reduzido no lixiviado constituintes inorgânicos principalmente metais pesados serão solubilizados. Muitos nutrientes essenciais são também removidos do lixiviado nesta fase (Tchobanoglous, et al., 1993).

A metanogénese constitui a fase final do processo de digestão anaeróbia, sendo responsável direta pela produção de metano (CH_4) e constituindo a etapa que controla o processo de digestão anaeróbia. A conversão do H_2 e do $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ a CH_4 e CO_2 é feito por bactérias metanogénicas (Alves & Oliveira, 2003; Russo, 2005). Devido a esta conversão o pH irá aumentar para valores mais próximos da neutralidade cerca de 6,8 a 8. Por sua vez o pH do lixiviado irá aumentar e a concentração de CBO_5 e CQO e condutividade irão diminuir. Com valores mais elevados de pH poucos constituintes inorgânicos permanecem em solução, como resultado a concentração de metais pesados no lixiviado será reduzida (Tchobanoglous, et al., 1993; Christensen, et al., 2001).

A fase de maturação ocorre após a matéria orgânica biodegradável ter sido convertida em CH_4 e CO_2 na fase anterior. Uma mistura continua a migrar através dos resíduos, partes do material biodegradável que estavam anteriormente indisponíveis serão convertidos. A taxa de geração de gás diminui consideravelmente porque, a maior parte dos nutrientes disponíveis foram removidos com o lixiviado durante as fases anteriores e, os substratos que permanecem no aterro são lentamente biodegradados. Durante a fase de maturação, os lixiviados contêm ácidos húmicos e fúlvicos que são dificilmente degradados biologicamente (Tchobanoglous, et al., 1993).

A composição dos lixiviados variam de acordo com a idade do aterro, condições climáticas, as propriedades do solo e com o tipo de resíduos e podem ser caracterizados em termos de matéria orgânica dissolvida (incluindo compostos recalcitrantes), macrocomponentes inorgânicos, metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos (Primo, et al., 2008; Renou, et al., 2008; Hermosilla, et al., 2009; Vilar, et al., 2011a).

Apesar da composição do lixiviado variar significativamente durante as fases, foram definidos três tipos de lixiviados de acordo com a idade do aterro: novo, intermédio e estabilizado. A relação entre a idade do aterro e as características dos lixiviados apresentam-se na Tabela 2.1 (Renou, et al., 2008; Li, et al., 2010).

Tabela 2.1 Classificação dos lixiviados consoante a idade do aterro (Renou, et al., 2008; Foo & Hameed, 2009; Li, et al., 2010).

Tipo de lixiviado	Novo	Intermédio	Estabilizado
Idade (anos)	<5	5-10	>10
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
CQO (mg/L)	>10 000	4 000 – 10 000	<4 000
CBO ₅ /CQO	0,5 – 1,0	0,1 – 0,5	<0,1
Biodegradabilidade	Elevada	Média	Baixa
Compostos orgânicos	80% de AGV	5-30% AGV+ ácidos húmicos e fúlvicos	ácidos húmicos e fúlvicos
Azoto amoniacal (mg/L)	< 400	-	> 400
Metais pesados (mg/L)	Baixa-Média	Baixa	Baixa

Os lixiviados provenientes de aterros novos (<5 anos) são característicos da fase ácida de decomposição dos resíduos e apresentam um rácio CBO₅/CQO elevado (variam entre 0,4 e 0,7) sendo indicativo da sua biodegradabilidade, resultando em elevadas concentrações de CQO (30.000-60.000 mg/L) e CBO₅ (4.000-13.000 mg/L), concentrações moderadamente elevadas de azoto amoniacal (N–NH₃) e de alcalinidade, valores reduzidos de pH (inferiores a 4), e no qual a maior fração da matéria orgânica é constituída por compostos de reduzido peso molecular como ácidos gordos voláteis

(AGV) resultantes da fermentação anaeróbia (Primo, et al., 2008; Renou, et al., 2008; Hermosilla, et al., 2009; Li, et al., 2010).

Quando a idade do aterro aumenta, ocorre uma diminuição na concentração de compostos orgânicos em resultado da decomposição anaeróbia. Resultando na geração de lixiviados mais estáveis que se caracterizam pela redução dos valores de CQO (<4000 mg/L), pelo aumento do pH (7,5 a 8,5) e pela redução do rácio CBO_5/CQO ($\text{CBO}_5/\text{CQO} < 0,1$) devido à libertação de moléculas orgânicas recalcitrantes dos resíduos (Christensen, et al., 2011; Renou, et al., 2008; Li, et al., 2010). A maioria dos compostos orgânicos presentes no lixiviado estabilizado têm um elevado peso molecular tal como ácidos húmicos e substâncias fúlvicas, que são substâncias recalcitrantes e dificilmente biodegradáveis (Morais & Zamora, 2005; Primo, et al., 2008; Hermosilla, et al., 2009). Nesta fase que se designa metanogénica, a concentração de alguns macrocomponentes inorgânicos nos lixiviados tais como os catiões cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), ferro (Fe^{2+}) e manganésio (Mn^{2+}) é mais reduzida devido a um pH elevado que aumenta as reações de adsorção e precipitação e devido ao menor conteúdo de matéria orgânica dissolvida que pode complexar os catiões (Christensen, et al., 2001).

Devido às características dos lixiviados provenientes de aterros verifica-se que a sua produção constitui um problema no contexto ambiental, sendo por isso fundamental uma gestão adequada dos mesmos, face aos riscos associados de contaminação das massas de água (superficiais e subterrâneas) e do solo subjacentes ao aterro sanitário, para além de poder representar mais custos para a gestão dos resíduos (Martinho, et al., 2008).

2.2.2 Enquadramento legal

A rejeição ou descarga dos lixiviados em meio aquático ou no solo é abrangida pelo Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, que estabelece as normas de descarga das águas residuais em águas superficiais e do litoral, em águas territoriais, em águas subterrâneas e no solo, bem como à descarga em coletores, visando a promoção da qualidade do meio aquático e a proteção da saúde pública e dos solos (Decreto-Lei n.º 236, 1998).

As normas de descarga que são impostas no Decreto-Lei n.º 236/98 estabelecem os Valores Limite de Emissão (VLE) que deverão observar-se na descarga das águas residuais na água e no solo, visando a sua proteção contra a poluição. Na Tabela 2.2 apresentam-se os VLE aos quais este tipo de descargas deve dar cumprimento (Decreto-Lei n.º 236, 1998).

Tabela 2.2 Valores Limites de Emissão na descarga de águas residuais (Decreto-Lei n.º 236, 1998).

Parâmetros	VLE ⁽¹⁾	Expressão dos resultados
pH	6,0-9,0 ⁽²⁾	Escala de Sørensen
Temperatura	Aumento de 3°C ⁽³⁾	°C
CBO ₅ a 20°C	40	mg/l O ₂
CQO	150	mg/l O ₂
SST	60	mg/l
Alumínio	10	mg/l Al
Ferro total	2,0	mg/l Fe
Manganés total	2,0	mg/l Mn
Cheiro	Não detetável na diluição 1:20	-
Cor	Não visível na diluição 1:20	-
Cloro residual disponível:		
Livre	0,5	mg/l Cl ₂
Total	1,0	mg/l Cl ₂
Fenóis	0,5	mg/l C ₆ H ₅ OH
Óleos e gorduras	15	mg/l
Sulfuretos	1,0	mg/l S
Sulfitos	1,0	mg/l SO ₃
Sulfatos	2000	mg/l SO ₄
(Continua)		

Fósforo total	10 3 (em águas que alimentem lagoas ou albufeiras) 0,5 (em lagoas ou albufeiras)	mg/l P
Azoto amoniacal	10	mg/l NH ₄
Azoto total	15	mg/l N
Nitratos	50	mg/l NO ₃
Aldeídos	1,0	mg/l
Arsénio total	1,0	mg/l As
Chumbo total	1,0	mg/l Pb
Cádmio total	0,2	mg/l Cd
Crómio total	2,0	mg/l Cr
Crómio hexavalente	0,1	mg/l Cr (VI)
Cobre total	1,0	mg/l Cu
Níquel total	2,0	mg/l Ni
Mercúrio total	0,05	mg/l Hg
Cianetos totais	0,5	mg/l CN
Sulfuretos	1,0	mg/l S
Óleos minerais	15	mg/l
Detergentes (sulfato de lauril e sódio)	2,0 ⁽⁴⁾⁽⁵⁾	mg/l

(1) VLE — valor limite de emissão, entendido como média mensal, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês, que não deve ser excedido. O valor diário, determinado com base numa amostra representativa da água residual descarregada durante um período de vinte e quatro horas, não poderá exceder o dobro do valor médio mensal (a amostra num período de vinte e quatro horas deverá ser composta tendo em atenção o regime de descarga das águas residuais produzidas).

(2) O valor médio diário poderá, no máximo, estar compreendido no intervalo 5,0-10,0.

(3) Temperatura do meio recetor após a descarga de água residual, medida a 30 m a jusante do ponto de descarga, podendo o valor médio exceder o valor médio mensal do 2º.

(4) O valor médio diário não poderá exceder o dobro do valor médio mensal.

(5) Valor relativo à descarga da unidade industrial para a produção de HCH extração de lindano ou, simultaneamente, produção de HCH e extração de lindano.

2.2.3 Sistemas de Tratamento dos lixiviados

Os sistemas de tratamento de lixiviados referenciados classificam-se em sistemas convencionais que incluem processos biológicos (aeróbios e anaeróbios), processos físicos e químicos, e em sistemas alternativos.

As diversas tecnologias de tratamento têm sido investigadas para os lixiviados de aterros estabilizados, sendo que a seleção da tecnologia de tratamento adequada depende das características dos lixiviados, das exigências legais em termos de concentração de N-NH_3 , CQO e metais pesados nas descargas, do desempenho geral do tratamento comparativamente com outras tecnologias, da idade do aterro, fiabilidade e impactes ambientais. Os parâmetros económicos tais como o investimento e custos operacionais também desempenham um papel importante no processo de tomada de decisão. Todos estes fatores devem ser considerados na seleção da tecnologia de tratamento mais eficaz e barata com o objetivo de proteção ambiental (Kurniawan, et al., 2006).

2.2.3.1 Sistemas convencionais

Os tratamentos biológicos são métodos fiáveis, simples e que apresentam uma elevada relação custo-eficácia, em que os microrganismos (biomassa ativa) atuam sobre a matéria orgânica biodegradável presente no lixiviado degradando os compostos orgânicos em CO_2 , lamas e biogás sob condições aeróbias. Os tratamentos biológicos demonstram ser muito eficazes na remoção de matéria orgânica e azotada de lixiviados não estabilizados quando os rácios CBO/CQO tem valores elevados ($>0,5$). No entanto a presença de compostos recalcitrantes, sobretudo ácidos húmicos e fúlvicos, tende a limitar a eficácia do processo (Renou, et al., 2008).

O tratamento aeróbio possibilita a redução parcial dos poluentes orgânicos biodegradáveis e também permite a obtenção de nitrificação (Renou, et al., 2008). Estes processos incluem lagoas, lamas ativadas, discos biológicos e leitos percoladores. Nestes processos aeróbios, os constituintes orgânicos são degradados na presença de O_2 , apresentando como produtos finais CO_2 e H_2O . As desvantagens destes tratamentos advêm das elevadas quantidades de O_2 requeridas nos lixiviados provenientes de aterros novos devido à elevada concentração de matéria orgânica, da presença de compostos orgânicos recalcitrantes nos lixiviados estabilizados que reduz a eficácia destes tratamentos e do volume de lamas gerado (Martinho, et al., 2008). Os processos

aeróbios podem dividir-se em processos de biomassa suspensa e processos de biomassa fixa.

Um processo de tratamento anaeróbio apresenta características que se adequam ao tratamento de efluentes com elevadas cargas orgânicas, como os lixiviados provenientes de aterros novos. As vantagens dos processos anaeróbios face aos processos aeróbios consistem no menor volume de lamas gerado, na menor estabilização de componentes orgânicos, e na recuperação do metano para produção de energia e aquecimento do digestor (Lema, et al., 1988; Kettunen, et al., 1996; Martinho, et al., 2008; Renou, et al., 2008).

As desvantagens estão relacionadas com a sensibilidade dos microrganismos à presença de metais e à sua inibição a valores de pH ácidos, provocando uma redução das taxas de crescimento da população microbiana (Martinho, et al., 2008).

2.2.3.2 Tratamentos físico-químicos

Os tratamentos físico-químicos permitem a redução de sólidos suspensos, partículas coloidais, material em suspensão, cor e compostos tóxicos. Os tratamentos utilizados que merecem maior destaque face à maior utilização são a coagulação-floculação, precipitação química, adsorção com carvão ativado, oxidação química e tratamento por membranas. Estes tratamentos quando aplicados aos lixiviados constituem um complemento a outro tratamento ou destinam-se a tratar um poluente específico (Renou, et al., 2008).

A coagulação-floculação tem sido utilizada na remoção de compostos orgânicos não biodegradáveis e metais pesados de lixiviados de aterros (Kurniawan, et al., 2006). O princípio deste tratamento baseia-se na anulação da repulsão electrostática entre as partículas promovendo a sua agregação (Levy & Cabeças, 2006).

A coagulação é um processo de desestabilização das partículas em suspensão, facilitando a sua aglomeração. Este processo é efetuado por mistura rápida e dispersão de produtos químicos. No processo de coagulação e consoante o coagulante que é utilizado podem ocorrer os seguintes mecanismos físico-químicos: compressão de dupla camada, adsorção e neutralização de carga, aprisionamento de partículas num precipitado e adsorção e formação de pontes entre partículas (Kurniawan, et al., 2006; Levy & Cabeças, 2006).

A floculação é um processo que, através de uma mistura lenta e adição de um floculante se promove a colisão das partículas desestabilizadas e favorece a sua agregação em flocos. Os flocos formados nesta etapa sedimentam através da ação da gravidade sendo posteriormente removidos (Kurniawan, et al., 2006; Levy & Cabeças, 2006).

Segundo alguns investigadores, (Amokrane, et al., 1997; Renou, et al., 2008), apresenta bons resultados no tratamento de lixiviados novos e estabilizados sendo utilizado como um pré-tratamento anterior aos processos biológicos ou de osmose inversa (impedindo a colmatção das membranas), ou como um tratamento final para remoção de matéria orgânica não biodegradável. As desvantagens estão relacionadas com o volume de lamas produzidas e com o aumento da concentração de sais de alumínio ou ferro na fase líquida.

A precipitação química devido à sua capacidade, à simplicidade do processo e ao equipamento barato utilizado, tem sido utilizada para a remoção de compostos não biodegradáveis, azoto amoniacal (N-NH_3) e metais pesados dos lixiviados de aterros. Durante a precipitação química, os iões dissolvidos em solução são convertidos em sólidos insolúveis através de reações químicas. Geralmente, o metal precipita da solução na forma de hidróxidos. As principais desvantagens incluem as elevadas doses de precipitante, a sensibilidade do processo relativamente ao pH, a geração de lamas a necessidade do seu tratamento e a eliminação das mesmas (Kurniawan, et al., 2006).

A adsorção em carvão ativado é o método mais utilizado para a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes dos lixiviados de aterros. A adsorção é um processo de transferência de massa através do qual uma substância é transferida da fase líquida para a superfície de um sólido e dependendo das forças responsáveis pode ser classificada em adsorção química ou física. Devido às suas propriedades físicas, grande área superficial, estrutura altamente porosa, elevada capacidade de adsorção, estabilidade térmica e reduzida reatividade ácido/base, a adsorção em carvão ativado granular (CAG) ou em pó (CAP) apresenta uma elevada eficácia para a remoção de compostos não biodegradáveis, presentes nos lixiviados, solventes, ácidos húmicos e pesticidas (Kurniawan, et al., 2006; Foo & Hameed, 2009).

Nos lixiviados provenientes de aterros novos, o tratamento com carvão ativado não apresenta elevadas eficácias de remoção de carbono orgânico total (COT), devido à baixa afinidade entre o carbono e os ácidos gordos voláteis. Como tal, o tratamento com carvão ativado apresenta maior adequabilidade na remoção da CQO em lixiviados estabilizados e na remoção da cor e da matéria orgânica refratária (Martinho, et al., 2008).

A frequente necessidade de regeneração das colunas e os elevados custos do carvão ativado limitam a aplicação deste tratamento aos lixiviados de aterros (Lema, et al., 1988; Renou, et al., 2008).

A oxidação química é um método amplamente estudado para o tratamento de efluentes que contêm compostos recalcitrantes tais como os que estão presentes nos lixiviados de aterros. O maior foco de interesse de diversos autores, (Rocha, et al., 2011; Vilar, et al., 2011a,b), tem residido nos Processos de Oxidação Avançados (POAs), que tem sido aplicados no tratamento de lixiviados estabilizados para oxidar as substâncias na perspetiva de obtenção da sua completa mineralização e com o objetivo de melhorar a biodegradabilidade dos compostos orgânicos recalcitrantes até uma gama de valores que possibilite um tratamento biológico subsequente. Os POA serão alvo de um estudo mais pormenorizado no capítulo 2.3.

Os processos de tratamento por membranas são processos de separação que produzem um permeado e um concentrado. Os processos de membranas mais utilizados no tratamento de lixiviados incluem a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa.

A ultrafiltração utiliza uma membrana semipermeável sobre pressão (70-700 kPa), rejeitando partículas até 0,005 μm , dado que possui poros de maior diâmetro, as pressões exercidas são menores e consequentemente apresentam menor custo de exploração comparativamente à osmose inversa e nanofiltração. A mais-valia da ultrafiltração advém da elevada retenção de sólidos suspensos, podendo constituir um processo de pré-tratamento, diminuindo a possibilidade de colmatação dos tratamentos subsequentes (Levy & Cabeças, 2006).

A nanofiltração é um processo de filtração que usa uma membrana semipermeável sobre pressão (500-1000 kPa) e com poros que conseguem rejeitar partículas com 0,001 μm (Levy & Cabeças, 2006). Permite a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes e metais pesados dos lixiviados de aterros. Este tratamento tem a capacidade de remover partículas com elevados pesos moleculares, assim como de substâncias inorgânicas através de interações electrostáticas entre os iões e as membranas. A vantagem desta membrana reside nas suas cargas superficiais, que possibilitam que solutos carregados menores que os poros da membrana sejam rejeitados juntamente com solutos de maiores dimensões com cargas neutras e sais (Kurniawan, et al., 2006). Apresenta elevadas eficácias na remoção da CQO (cerca de 95%) e reduzido grau de retenção do N-NH_3 (Levy & Cabeças, 2006).

A principal diferença entre a nanofiltração e a osmose inversa reside no processo de separação dentro da membrana. A osmose inversa baseia-se no princípio de difusão da solução, enquanto a nanofiltração possui um mecanismo hidráulico adicional devido à camada de cobertura da própria membrana, além disso, a nanofiltração requer menos energia que a osmose inversa tornando-a menos dispendiosa e produz menor quantidade de concentrado (Levy & Cabeças, 2006).

Na osmose inversa ocorre a passagem de uma solução líquida por uma membrana semipermeável a uma pressão superior a 1000kPa, esta pressão sendo superior à pressão osmótica, inverte o fenómeno de osmose, possibilitando a migração do solvente de uma solução mais concentrada para uma menos concentrada. A membrana possibilita a passagem de um solvente quase puro, rejeitando os contaminantes e criando uma solução concentrada (concentrado) (Levy & Cabeças, 2006). A osmose inversa tem a possibilidade de operar com uma ampla gama de temperaturas e pH. Segundo alguns autores, (Kurniawan, et al., 2006; Renou, et al., 2008), é considerada como o processo mais eficaz para a remoção da CQO e metais pesados, com eficiências de remoção entre 98% e 99%. As desvantagens são o custo associado, a possibilidade de colmatagem das membranas (que exige um pré-tratamento ou uma limpeza química das membranas resultando num menor tempo de vida das mesmas e uma diminuição da produtividade do processo) e os problemas da geração e destino dos concentrados resultantes do processo.

2.2.3.3 Sistemas alternativos

O tratamento combinado dos lixiviados com águas residuais possibilita a redução do número de pontos de descarga e minimiza os impactes causados pela descarga de efluentes no meio hídrico. As vantagens revelam-se ao nível técnico e económico possibilitando uma redução dos custos de investimento e exploração nas estações de tratamento de águas lixiviantes (ETAL) (Martinho, et al., 2008).

No entanto, esta opção tem sido cada vez mais questionada devido à presença no lixiviado de compostos com baixa biodegradabilidade e de metais pesados, que podem reduzir a eficiência do tratamento e aumentar as concentrações de efluentes (Lema, et al., 1988; Renou, et al., 2008).

A recirculação de lixiviados para o aterro possibilita a redução da carga orgânica e do volume de lixiviado a tratar reduzindo os custos de tratamento, melhora a qualidade do lixiviado e reduz o tempo necessário de estabilização do lixiviado de várias décadas

para cerca de 2 – 3 anos (Martinho, et al., 2008; Renou, et al., 2008; Castrillón, et al., 2010).

As desvantagens relacionam-se com as elevadas taxas de recirculação de lixiviados que podem afetar a degradação anaeróbia dos resíduos e inibir a metanogénese devido à elevada concentração de ácidos orgânicos (Renou, et al., 2008).

2.2.4 Sistemas de Tratamento em Portugal

Nos últimos anos foram construídas em Portugal cerca de três dezenas de ETALs, que apresentam processos bioquímicos para a redução da CQO, CBO₅ e N-NH₃, e que em alguns casos são complementados com processos de afinação por membranas ou por lagunagem (Levy & Santana, 2004). Como se pode observar pela Figura 2.6, e de acordo com a Tabela 2.3, cerca de 29% das estações de tratamento de águas lixiviantes recorrem ao processo de osmose inversa. As estações que incluem o tratamento físico-químico e lamas ativadas representam 29% das estações existentes. As estações de tratamento com descarga direta em coletor municipal são cerca de 9%.

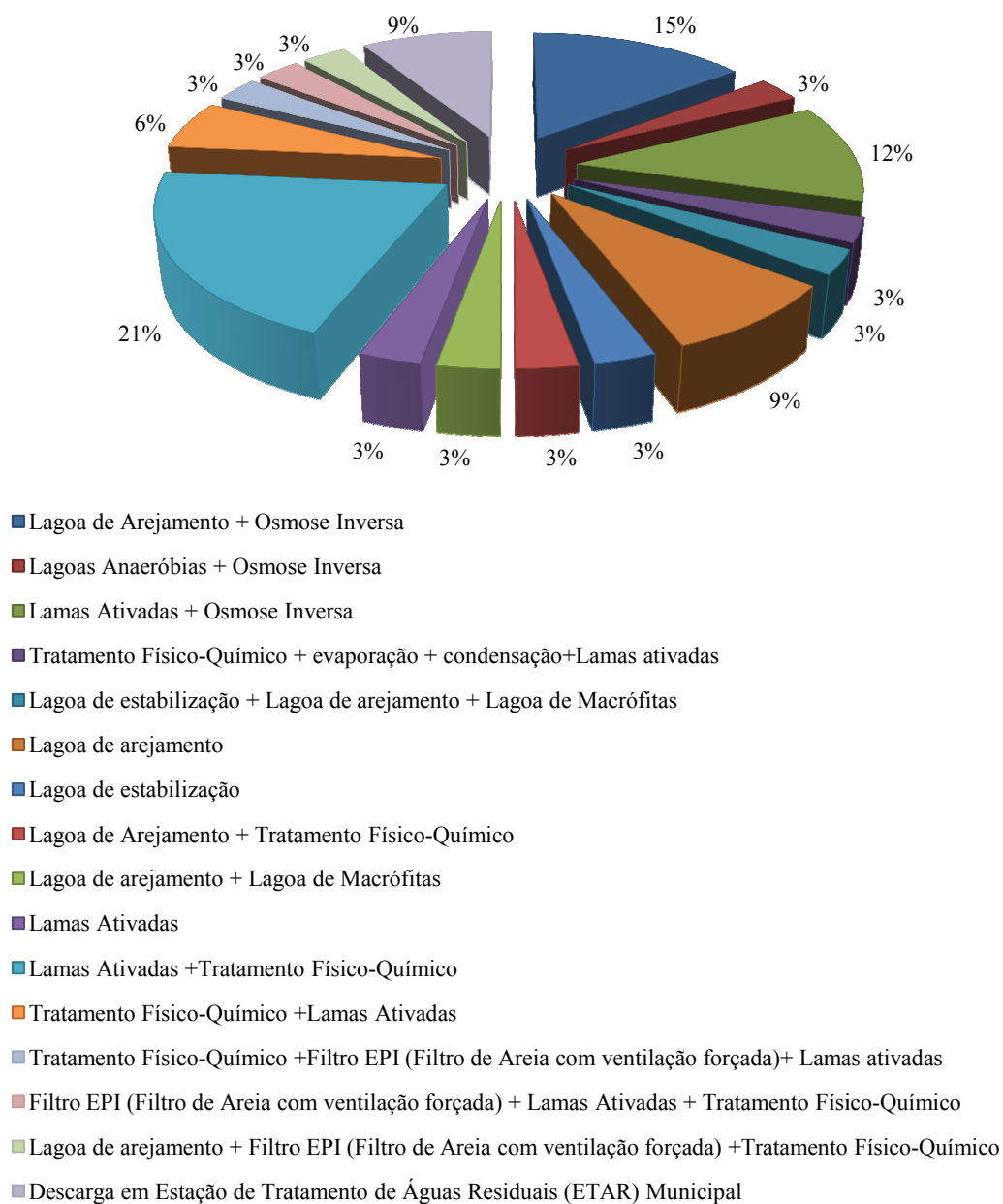


Figura 2.6 Processos de tratamento em Portugal (Rocha, et al., 2011).

Tabela 2.3 Estações de Tratamento de Lixiviados em funcionamento nos aterros em Portugal Continental e destino final dos efluentes tratados (Rocha, et al., 2011).

Sistema Multimunicipal ou Intermunicipal	Tratamento	Destino Final
ALGAR (Barlavento)	Lagoa de Arejamento + Osmose Inversa	Linha de água
ALGAR (Sotavento)		
REBAT		
RESIDOURO		
RESIOESTE		
GESAMB	Lagoas Anaeróbias + Osmose Inversa	Linha de água
RESIESTRELA	Lamas Ativadas + Osmose Inversa	Linha de água
Planalto Beirão		
LIPOR II		
Raia-Pinhal		
Resíduos do Nordeste	Tratamento Físico-Químico + evaporação + condensação + Lamas Ativadas	Linha de água
AMCAL	Lagoa de estabilização + Lagoa de arejamento + Lagoa de Macrófitas	Linha de água
Ambilital	Lagoa de arejamento	Linha de água
Ambisousa		ETAR
VALNOR		ETAR
AMARSUL	Lagoa de estabilização	ETAR
Vale do Douro Norte	Lagoa de Arejamento + Tratamento Físico-Químico	Linha de água
VALORLIS	Lagoa de arejamento + Lagoa de Macrófitas	ETAR
AMTRES	Lamas Ativadas	ETAR
VALNOR	Lamas Ativadas + Tratamento Físico-Químico	Linha de água
Ambisousa		ETAR
ERSUC		
RESAT		
SULDOURO		
VALORMINHO		
VALORSUL		
RESIURB		Linha de água
RESULIMA	Tratamento Físico-Químico + Lamas Ativadas	ETAR
BRAVAL	Tratamento Físico-Químico + Filtro EPI (Filtro de Areia com ventilação forçada) + Lamas Ativadas	ETAR
RESIALENTEJO	Filtro EPI (Filtro de Areia com ventilação forçada) + Lamas Ativadas + Tratamento Físico-Químico	ETAR
RESITEJO	Lagoa de arejamento + Filtro EPI (Filtro de Areia com ventilação forçada) + Tratamento Físico-Químico	Linha de água
Amave	Descarga em Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) Municipal	ETAR
AMARSUL		
ERSUC		

2.3 Processos de Oxidação Avançados (POAs)

Os Processos de Oxidação Avançados (POAs) são tecnologias eficientes para o tratamento de uma grande variedade de efluentes contendo substâncias recalcitrantes, que através da formação de espécies químicas altamente reativas possuem a capacidade de degradar mesmo as moléculas mais recalcitrantes em compostos biodegradáveis. Os POAs são caracterizados pela produção dos radicais hidroxilo (OH^\bullet), que são oxidantes não seletivos poderosos capazes de oxidar e mineralizar quase todas as moléculas orgânicas produzindo CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (Malato, et al., 2009; Zapata, et al., 2009a; Rocha, et al., 2011).

O radical OH^\bullet é, a seguir ao elemento Flúor, o oxidante químico mais forte (Gernjak, 2006; Oller, et al., 2007), sendo capaz de oxidar e mineralizar quase todas as moléculas orgânicas. As constantes de reação que envolvem os radicais OH^\bullet , em solução aquosa, são geralmente na ordem dos 10^6 a $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Gernjak, et al., 2006; Ortiz, 2006; Malato, et al., 2009).

Os POAs mais estudados incluem a oxidação heterogênea fotocatalítica ($\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), tratamento com ozono (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$), sistemas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (Ghaly, et al., 2001; Azbar, et al., 2004; Augugliaro, et al., 2006).

Apesar das vantagens referidas, os POAs, também têm algumas desvantagens, nomeadamente, os elevados custos associados quer aos reagentes utilizados quer às exigências energéticas destes processos (Azbar, et al., 2004; Malato, et al., 2007; Renou, et al., 2008; Vilar, et al., 2011a).

Como forma de reduzir os custos de tratamento, o interesse da comunidade científica tem residido nos processos fotocatalíticos com radiação solar. A solução para a redução de custos passa pela utilização dos POAs para transformar os compostos tóxicos ou recalcitrantes em compostos intermediários biodegradáveis, esta opção, em alternativa à

completa mineralização, possibilita a redução do consumo de reagentes e a redução do tempo despendido no tratamento (Oller, et al., 2007; Zapata, et al., 2009b; Vilar, et al., 2011a). Os POAs podem constituir uma etapa de pré-tratamento, precedendo o tratamento biológico, para aumentar a biodegradabilidade dos lixiviados, permitindo o tratamento subsequente pelos processos biológicos.

2.3.1 O Radical Hidroxilo

O radical OH^\bullet , gerado pelos POAs corresponde, como se pode observar pelos dados apresentados na Tabela 2.4 ao oxidante mais forte a seguir ao Flúor, sendo capaz de destruir compostos que não são oxidáveis pelos oxidantes convencionais, como por exemplo oxigénio atómico (O_2), ozono (O_3) e o cloro (Cl) (Tchobanoglous, et al., 2003):

Tabela 2.4 Potenciais de oxidação de diferentes espécies.

Agente oxidante	E° (V)
Flúor	3,03 ^{(1), (3)} , 3,06 ⁽²⁾
Radical OH^\bullet	2,80 ^{(1), (2), (3)}
Oxigénio (atómico)	2,42 ^{(1), (2), (3)}
Ozono	2,07 ⁽¹⁾ , 2,08 ⁽²⁾
Peróxido de Hidrogénio	1,77 ⁽¹⁾ , 1,78 ⁽²⁾
Permanganato	1,67 ⁽¹⁾
Ácido Hipoclorito	1,49 ⁽²⁾
Cloro	1,36 ^{(1), (2), (3)}
Dióxido de Cloro	1,50 ⁽¹⁾ , 1,27 ⁽²⁾ , 1,57 ⁽³⁾
Oxigénio (molecular)	1,23 ⁽²⁾
Bromo	1,09 ^{(1), (3)}
Iodo	0,54 ⁽¹⁾ , 0,59 ⁽³⁾

(Al-Momani, 2003⁽¹⁾; Tchobanoglous, et al., 2003⁽²⁾; Gernjak, 2006⁽³⁾)

São muitos os métodos (químicos, fotoquímicos, sonoquímicos, radiolíticos), através dos quais os radicais OH^\bullet podem ser gerados (Ortiz, 2006):

- Fotocatálise Heterogénea
- Processos de Ozonização
- Processos de Fenton e foto-Fenton
- Processos de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
- Processos de electrofotocatálise
- Processos de Ultra-som
- Processos de irradiação de UV/eletrões

Segundo a bibliografia, o radical OH^\bullet é um oxidante de curto período de vida, extremamente potente, capaz de oxidar quase todas as moléculas orgânicas, verificando-se que reage com os constituintes dissolvidos, iniciando uma série de reações de oxidação até aos constituintes serem completamente mineralizados (Al-Momani, 2003; Tchobanoglous, et al., 2003; Oller et al., 2007).

O radical OH^\bullet é, geralmente, formado em reações que resultam da combinação de oxidantes como O_3 e H_2O_2 , sob radiação UV ou visível, na presença de catalisadores, como iões metálicos ou semicondutores (Tchobanoglous, et al., 2003; Augugliaro, et al., 2006; Nogueira, et al., 2007).

Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical OH^\bullet , tais como:

- Adição de radical – A adição do radical OH^\bullet a um composto insaturado alifático ou orgânico aromático resulta na produção de um composto orgânico que pode ser oxidado por compostos como o O_2 ou Fe^{2+} , para produzir produtos finais oxidados estabilizados, como se mostra na reação (2). Este tipo de reação é característica de reações com compostos como os hidrocarbonetos insaturados

ou aromáticos. Nas reações seguintes a abreviação R é utilizada para referir o composto orgânico reativo (Al-Momani, 2003; Tchobanoglous, et al., 2003; Will, et al., 2004; Gernjak, 2006).



- Abstração do H – O principal mecanismo através do qual os radicais OH^{\bullet} atacam as moléculas orgânicas é a abstração do H (Nogueira, et al., 2007). Os radicais OH^{\bullet} são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração do H, gerando radicais orgânicos (3). Posteriormente ocorre adição de O_2 formando radicais intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação do composto orgânico até CO_2 , H_2O e sais inorgânicos. A reação por abstração de H ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos (Al-Momani, 2003; Tchobanoglous, et al., 2003; Will, et al., 2004; Gernjak, 2006).



- Transferência de eletrões – A transferência de eletrões resulta na formação de iões de uma valência superior. A oxidação de um ião monovalente negativo resulta na formação de um átomo ou num radical livre (4) (Al-Momani, 2003; Tchobanoglous, et al., 2003; Will, et al., 2004; Gernjak, 2006).



- Combinação de radicais – Dois radicais que se combinam para formar um produto estável, no geral, a reação dos radicais OH^{\bullet} com compostos orgânicos, irá produzir no final H_2O , CO_2 e sais, este processo é designado como mineralização (5) (Tchobanoglous, et al., 2003):



2.3.2 Reagente de Fenton

Em 1894 H.J.H. Fenton descobriu que usando um oxidante primário como peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e sais de ferro como catalisador poderia oxidar muitas moléculas orgânicas. Apesar de o reagente de Fenton ter sido descoberto há mais de 100 anos, a sua aplicação como processo de oxidação para a destruição de compostos orgânicos tóxicos começou em 1960 (Sagawe, et al., 2001; Zhang, et al., 2005). Foram propostas duas reações, a primeira que formula uma reação em cadeia de radicais (mecanismo Haber-Weiss) e a segunda um mecanismo iónico (mecanismo Kremer-Stein) (Gernjak, 2006). No mecanismo geralmente aceite da reação de Fenton (mecanismo Haber-Weiss), a reação entre o Fe^{2+} dissolvido com o H_2O_2 em soluções aquosas ácidas, leva à oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} formando radicais OH^\bullet (reação 6) (Torrades, et al., 2004; Nogueira, et al., 2007).

Geralmente, é aceite que, na ausência de luz, a origem do OH^\bullet é o mecanismo de radicais livres que se apresentam nas reações (6,7, 8 e 10) (Pignatello, et al., 1999). A reação de Fenton está descrita nas reações (6 a 13) que mostram as reações do Fe^{2+} , Fe^{3+} e do H_2O_2 , na ausência de outras substâncias orgânicas e outros iões. Na ausência de um substrato, o radical OH^\bullet formado pode oxidar outro ião Fe^{2+} segundo a reação (9) (Gernjak, 2006; Nogueira et al., 2007).

As reações (6, 7 e 10) vão estabelecer uma reação em cadeia levando à formação contínua de radicais OH^\bullet e, como tal, à contínua degradação dos contaminantes orgânicos (Sagawe, et al., 2001).





O processo de Fenton consiste em 4 etapas: reação de oxidação, neutralização, coagulação/floculação e precipitação, sendo que as substâncias orgânicas são removidas pelos processos de oxidação e coagulação (Deng, 2007; Li, et al., 2010; Umar, et al., 2010).

2.3.3 Foto-Fenton

O processo foto-Fenton consiste na reação de Fenton, na presença de irradiação de luz UV-Visível (comprimento de onda inferior a 580 nm) (Gernjak, 2006; Malato, et al., 2007; Malato, et al., 2009). Os efeitos positivos da irradiação são devido à foto-redução do Fe^{3+} a iões de Fe^{2+} , que produz novos radicais OH^{\bullet} e regenera iões Fe^{2+} que podem voltar a reagir com mais moléculas de H_2O_2 (Torrades, et al., 2004; Rodríguez, et al., 2005). Sendo o $FeOH^{2+}$ a espécie de Fe^{3+} mais reativa e a mais dominante em solução a pH 2-3 (Torrades, et al., 2004).

As principais espécies que absorvem a radiação são iões férricos complexos $[Fe(OH)]^{2+}$ e $[Fe(RCO_2)]^{2+}$, que vão adicionar mais Fe^{2+} seguido de transferências de carga de metal-ligante (*ligand-to-metal charge-transfer* - LMCT) foto induzidas (Sagawe, et al., 2001; Rodríguez, et al., 2005). A primeira reação que ocorre é uma transferência de carga metal-ligante. Os complexos intermediários dissociam-se segundo a reação (14),

sendo o ligante capaz de formar um complexo com o Fe^{3+} (OH^- , H_2O , HO_2^- , Cl^- , $R-COO^-$, $R-OH$, $R-NH_2$) (Malato, et al., 2009).

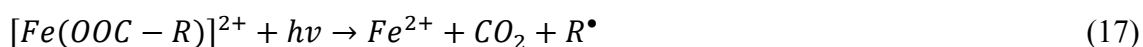
Dependendo do ligante orgânico, o complexo de Fe^{3+} têm diferentes propriedades de absorção de radiação e a reação (14) ocorre com diferentes rendimentos quânticos (medida de eficiência fotônica, definida como o número de moles de produto formado, ou reagente consumido, por número de moles de fótons absorvidos) e a diferentes comprimentos de onda (λ) (Gernjak, 2006; Malato, et al., 2009).



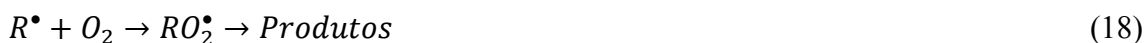
Consoante o ligante orgânico o produto pode ser um radical OH^{\bullet} (15) e (16) ou outro radical derivado do ligante (Gernjak, 2006; Malato, et al., 2009).



Na reação (16) são libertados radicais OH^{\bullet} , enquanto na reação (17) à uma redução do carbono orgânico total no sistema, devido à descarboxilação dos ácidos orgânicos intermédios (Sagawe, et al., 2001; Rodríguez, et al., 2005).



O radical orgânico gerado (R^{\bullet}) reage instantaneamente com O_2 para produzir um radical peroxil e inicia subsequentemente uma reação de oxidação (18) (Kim & Vogelpohl, 1998; Hermosilla, et al., 2009).



2.3.3.1 Parâmetros que influenciam o processo

Os principais parâmetros responsáveis pelo complexo sistema reativo são o pH, as concentrações iniciais de Fe^{2+} e H_2O_2 , a temperatura e intensidade da radiação.

2.3.3.1.1 pH

O pH tem um papel crucial na eficiência da reação foto-Fenton, porque influencia os complexos que são formados (Gernjak, 2006). Com o aumento do pH ocorre a hidrólise, formando-se espécies hidrolisadas. Quando complexos de Fe^{3+} são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante, para um orbital centrado no metal, reduzindo o Fe^{3+} a Fe^{2+} , promovendo a oxidação do ligante e formando o radical OH^\bullet (Nogueira, et al., 2007).

O Fe^{2+} gerado durante a irradiação, quando na presença de H_2O_2 , reage com este dando sequência à reação de Fenton. A reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado (Nogueira, et al., 2007). O pH de 2,8 é considerado o pH ótimo para o tratamento por foto-Fenton, porque a este pH a precipitação não ocorre e as espécies dominantes em solução são o $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, que é a espécie mais foto activa (Gernjak, et al., 2006). Este pH maximiza a concentração do ferro (III) mono e dihidroxilado que absorvem a luz UV mais eficientemente do que os complexos de ferro (III) não hidroxilados (Malato, et al., 2009).

O intervalo de pH em que é máxima a reação de Fenton e foto-Fenton é uma das limitações ao processo, porque tem que haver um ajustamento do pH para se garantir a máxima eficiência do processo, e terá que ocorrer a neutralização para se garantir as condições no tratamento posterior (Nogueira, et al., 2007).

Têm sido estudadas alternativas, relativamente às limitações do pH com a utilização de complexos de ferro visando a sua estabilização até valores de pH que rondam a neutralidade, e também foi estudado a imobilização do ferro em membranas. A

utilização do processo Fenton ou foto-Fenton heterogéneo, com o ferro imobilizado em membranas ou outros suportes, apresenta vantagens tais como a reutilização do ferro dispensando os procedimentos para a remoção do ferro (Nogueira, et al., 2007).

A diminuição na taxa de oxidação a pH elevados (> 4) deve-se à precipitação do Fe^{3+} como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, diminuindo a reação entre o Fe^{3+} e o H_2O_2 e, como tal, a regeneração do Fe^{2+} . Para além disso o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ catalisa a decomposição do H_2O_2 em O_2 e H_2O , diminuindo a produção de OH^\bullet (Ghaly, et al., 2001; Ortiz, 2006). A pH elevados existe a possibilidade de formação de complexos de Fe^{2+} estáveis, verificando-se que o valor do pH influencia a geração de radicais OH^\bullet e como tal a oxidação. Não obstante, o potencial de oxidação dos radicais OH^\bullet diminui com o aumento do pH de 2,8V para 1,95V (Kim & Vogelpohl, 1998).

A pH baixos (< 2), a reação abranda devido ao H_2O_2 estabilizar como H_3O_2^+ e a reação entre o OH^\bullet e o H^+ torna-se importante, devido ao efeito sequestrador do radical OH^\bullet no ião H^+ , e a regeneração do Fe^{2+} pela reação do Fe^{3+} com o H_2O_2 é inibida (Gulkaya, et al., 2006). A diminuição de atividade para pH inferiores ao ótimo é compreensível tendo em conta que o Fe^{3+} forma diferentes espécies complexas em solução e a quantidade quântica de absorção da radiação pelo Fe^{3+} está diretamente dependente das espécies específicas responsáveis pela absorção e, como tal, a taxa decresce devido à menor absorção de radiação associado aos complexos de ferro formados (Ortiz, 2006).

2.3.3.1.2 Concentração de H_2O_2

A concentração H_2O_2 é um fator limitante na degradação dos poluentes nos lixiviados. Um aumento da concentração do H_2O_2 torna o processo mais eficiente, contudo, depois de atingido um valor ótimo, o aumento da concentração de H_2O_2 vai influenciar o processo negativamente, devido ao comportamento do H_2O_2 que vai atuar como um sequestrador de radicais OH^\bullet , diminuindo assim a concentração destes radicais e gerando radicais HO_2^\bullet que são menos reativos, no entanto concentrações reduzidas de

H_2O_2 não geram radicais OH^\bullet suficientes para se obter uma completa mineralização (Primo, et al., 2008; Umar, et al., 2010).

Verifica-se que a eficiência do oxidante em relação às necessidades estequiométricas teóricas necessárias de H_2O_2 apresenta uma elevada dependência em relação ao tipo de substrato e à sua concentração (Malato, et al., 2009). Se apenas for considerada a estequiometria da reação de oxidação são necessários 2,125 mg/L de H_2O_2 para oxidar 1 mg/L de CQO (Primo, et al., 2008). No entanto, Kim & Vogelpohl (1998) referem que a adição de H_2O_2 para além do rácio molar de 1:1 em relação à CQO inicial não melhora a eficiência de degradação.

Na reação não poderá haver concentrações demasiado baixas, originando uma redução da velocidade da reação, nem concentrações demasiado elevadas em que o H_2O_2 compete pelos radicais OH^\bullet e se decompõe. Habitualmente existe um intervalo de concentração entre esses extremos. O consumo de H_2O_2 pode ser utilizado para prever o progresso da reação, nomeadamente para controlar o grau de mineralização (Malato, et al., 2009).

2.3.3.1.3 Concentração de Fe^{2+}

A produção de radicais OH^\bullet é catalisada pelo Fe^{2+} e, como tal, depende da concentração do catalisador, constituindo o principal parâmetro para o desenvolvimento do processo (Kim e Vogelpohl, 1998).

Nas primeiras fases do processo, a taxa de oxidação dos compostos orgânicos é rápida porque quantidades suficientes de Fe^{2+} estão presentes e, como resultado, grandes quantidades de radicais OH^\bullet são formados. Nas etapas seguintes, enquanto os iões Fe^{2+} são consumidos, a sua reprodução ocorre com taxas baixas. A disponibilidade de iões Fe^{2+} torna-se no passo limitante do processo. Isto confirma-se pelo facto de que a taxa de reação dos iões Fe^{2+} com o H_2O_2 para formar radicais OH^\bullet , é entre 53 e 76 $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$

(eq. 6), enquanto as taxas de reação dos iões Fe^{3+} que reagem com o H_2O_2 , são de apenas $0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (eq. 7) (Hermosilla, et al., 2009; Umar, et al., 2010).

Muitos autores publicaram o uso de diferentes rácios de Fe^{2+} e H_2O_2 . O rácio ótimo varia de acordo com os poluentes presentes e devido à complexidade dos lixiviados. O excesso de H_2O_2 e Fe^{2+} pode ser determinante, visto que essas espécies podem reagir com alguns intermediários como o OH^\bullet que é responsável pela oxidação direta da carga orgânica (Umar, et al., 2010).

Têm sido desenvolvido estudos com a utilização de complexos orgânicos de ferro, nomeadamente o ferrioxalato de potássio (FeOx), que segundo alguns autores apresenta vantagens possibilitando a estabilização do pH numa gama mais ampla e o aumento da eficiência de absorção da irradiação devido ao acréscimo da banda de absorção na região do visível, a qual resulta numa melhoria da eficiência de oxidação dos contaminantes orgânicos (Kim & Vogelpohl, 1998; Nogueira, et al., 2007).

2.3.3.1.4 Temperatura

O aumento da temperatura produz um aumento das taxas de reação devido à formação mais rápida dos radicais OH^\bullet e baixa a exigência da concentração de iões de Fe. De facto, é referido que pequenas quantidades de iões metálicos são necessárias, se a reação for efetuada a elevadas temperaturas. No entanto, temperaturas superiores a 70°C provocam a decomposição do H_2O_2 em O_2 diminuindo a taxa de remoção da CQO (Ortiz, 2006).

Os efeitos benéficos do aumento da temperatura na cinética da reação foram verificados por Malato et al. (2009) que registaram um acréscimo de cerca de 5 vezes na cinética da reação através de um aumento de temperatura de 20 para 50°C . No estudo realizado verificou-se que a eficiência máxima no processo de mineralização era com 55°C , no entanto também se constatou que o acréscimo de temperatura provoca um aumento de consumo de H_2O_2 para se atingir o mesmo nível de mineralização, diminuindo

consequentemente a eficiência global do processo. O aumento da temperatura favorece a cinética das reações (9) a (11) em que o H_2O_2 é consumido para a redução do ião férrico sem a formação de radicais OH^\bullet .

2.3.3.1.5 Fluxo da radiação

Foi demonstrado que acima de um certo fluxo fotónico (I), a velocidade da reação (r) reduz-se a uma reação de ordem $\frac{1}{2}$, ou seja, a reação proporcional à intensidade da reação assume após um determinado ponto uma proporcionalidade de $\frac{1}{2}$ em relação à intensidade, sendo que, essa velocidade com o acréscimo de intensidade se torna independente do fluxo de fotões (Figura 2.7). A justificação de alguns autores para a transição de $r = f(I^{1,0})$ para $r = f(I^{0,5})$, relacionam-se com o excesso de espécies foto geradas (e^- , h^+ e OH^\bullet). Face ao referido a intensidade de radiação ótima corresponde à região onde existe uma proporcionalidade direta entre a velocidade da reação e a intensidade da radiação (Galvez & Rodriguez, 2003; Malato, et al., 2009).

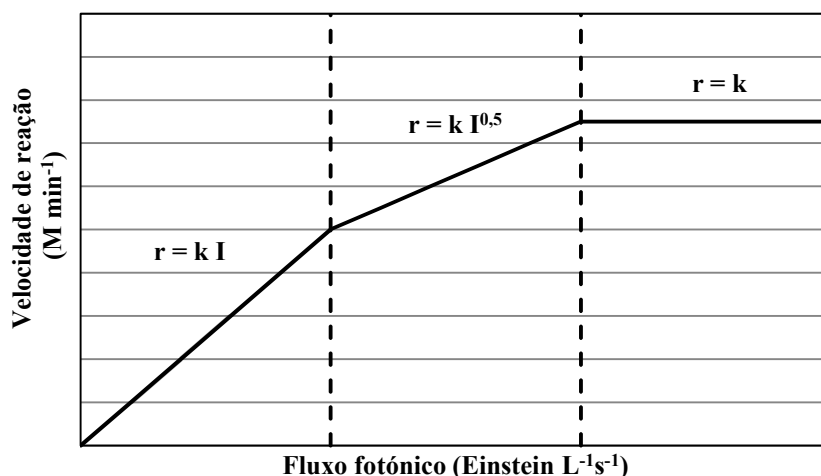


Figura 2.7 Variação da velocidade da radiação (r) com o fluxo fotónico (I) (Galvez & Rodriguez, 2003).

2.3.4 Foto-Fenton Solar

Portugal é um dos Países da Europa que apresenta maior intensidade de radiação global anual (Figura 2.8), e face à sua posição geográfica favorável dispõe de todas as condições para efetuar o aproveitamento desta energia renovável, na aplicação do processo foto-Fenton sem custos energéticos associados e sem apresentar impactos no ambiente.

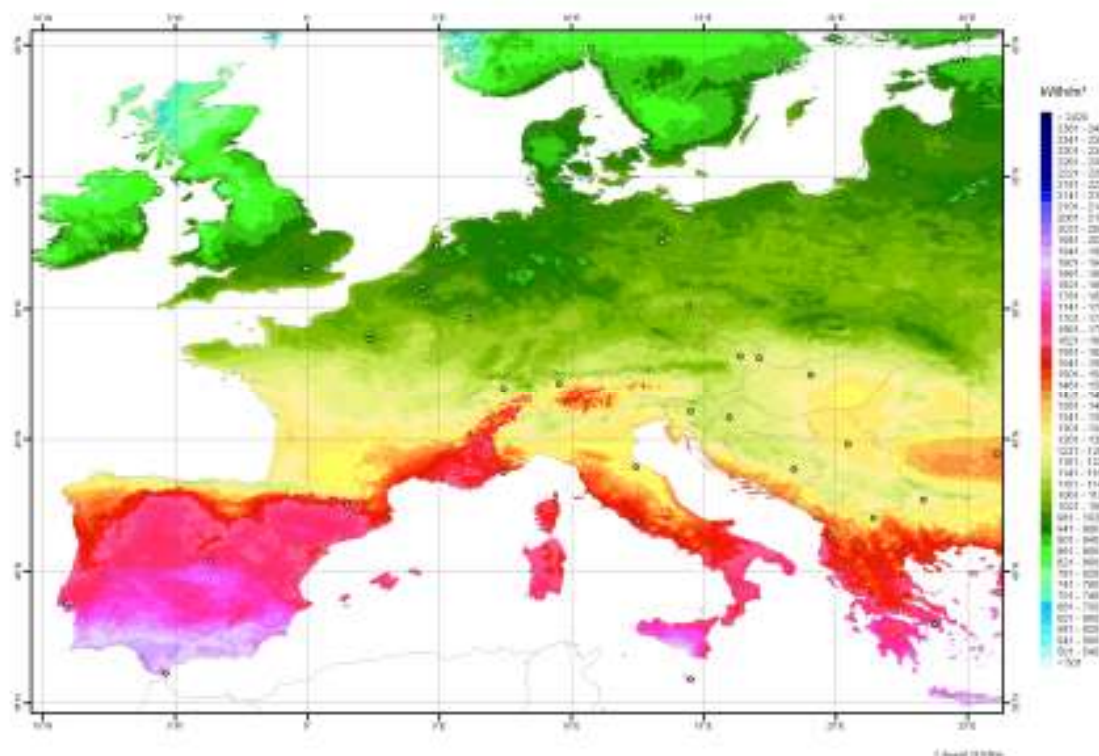


Figura 2.8 Valores médios anuais de radiação global (kWh/m²) (meteonorm, 2011).

Na visualização da Figura 2.9, é possível constatar-se a distribuição da quantidade total de radiação global em Portugal e, verifica-se que a região localizada mais a sul do país apresenta maior intensidade de radiação solar, possuindo como tal condições mais favoráveis economicamente para a implementação do processo foto-Fenton com recurso à radiação solar.

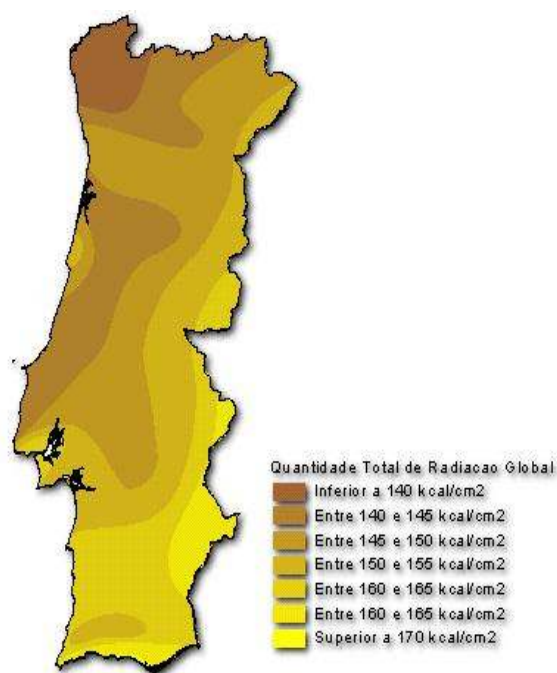


Figura 2.9 Distribuição da quantidade de radiação global anual (kcal/cm²) (APA, 2012).

2.3.4.1 Reatores Fotocatalíticos Solares

Os processos fotoquímicos solares aproveitam somente fótons de elevada energia de pequenos comprimentos de onda (<580nm), comprimentos de onda superiores a 600nm não apresentam vantagens (Malato, et al., 2007). A tecnologia fotocatalítica solar utilizada para captar eficientemente esses fótons solares para um reator adequado com o intuito de impulsionar reações catalíticas específicas, designa-se por coletor solar ou reator fotocatalítico solar (Rodríguez, et al., 2004). Os coletores solares podem ser concentradores, não concentradores e concentradores parabólicos compostos (CPCs).

2.3.4.1.1 Coletores concentradores

Os primeiros foto-reatores para as aplicações solares fotocatalíticas concebidos nos finais dos anos 80 foram os parabólicos-calha de linha focalizada (PTCs) tendo sido desenvolvidos com base nos coletores solares térmicos, o que possibilitou uma maior

facilidade na aplicação deste tipo de coletor dado que a tecnologia já se apresentava relativamente madura (Rodríguez, et al., 2004).

Os PTCs consistem numa estrutura que suporta uma superfície parabólica concentradora refletora. Esta estrutura possui um ou dois motores controlados por um sistema de localização solar assentes em um ou dois eixos, respetivamente, que mantêm o plano da abertura do coletor perpendicular aos raios solares, permitindo a concentração da radiação no tubo por onde passa o fluido, que é posicionado na linha focal geométrica da calha parabólica (Galvez & Rodriguez, 2003; Rodríguez, et al., 2004; Malato, et al., 2007). As vantagens e desvantagens destes coletores apresentam-se na Tabela 2.5.

2.3.4.1.2 Coletores não-concentradores

Os coletores não concentradores são sistemas estáticos sem mecanismos de localização da luz solar. Consistem numa tecnologia de placa plana, que possui dispositivos estáticos orientados para o equador com uma inclinação específica consoante a latitude do local. A sua principal vantagem é a sua simplicidade e baixo custo de produção. Os coletores não concentradores suportam estruturas que são mais fáceis e baratas de instalar e a área exigida para a sua instalação é mais reduzida dado que produz menos sombra entre eles. Os coletores não concentradores são mais económicos que os PTCs dado que não possuem partes móveis ou sistemas de localização da luz solar. No entanto, eles recolhem o feixe de luz solar de forma menos eficiente, dado que eles apresentam uma orientação fixa face à radiação incidente. São mais adaptáveis a escalas menores e captam radiação difusa (Galvez & Rodriguez, 2003; Rodríguez, et al., 2004). As vantagens e desvantagens destes coletores apresentam-se na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Vantagens e desvantagens dos coletores concentradores e não concentradores (Rodríguez, et al., 2004; Malato, et al., 2007).

	Vantagens	Desvantagens
	Regime turbulento;	Apenas radiação direta;
Coletores Concentradores	Não ocorre a evaporação dos compostos voláteis;	Elevados custos; (localizador de luz solar);
	Maior simplicidade na utilização de suportes com catalisador;	Reduzida eficiência ótica;
	Menor área do tubo do reator.	Reduzida eficiência quântica;
		Sobreaquecimento das águas.
Coletores não-concentradores	Radiação direta e difusa;	Regime laminar (reduzida transferência de massa);
	Não aquecem;	Vaporização dos reagentes;
	Custos reduzidos de investimento e de manutenção;	Contaminação dos reagentes;
	Elevada eficiência ótica;	Resistência às condições climáticas, inércia química e transmissão ultravioleta.
	Elevada eficiência quântica.	

2.3.4.1.3 Concentradores Parabólicos Compostos

Os CPCs são compostos por um reator tubular localizado no vértice duma superfície refletora, constituída por duas semi-parábolas (Duarte, et al., 2005; Malato, et al., 2009).

Os CPCs combinam as características dos coletores concentradores e não-concentradores, permitem a concentração da radiação solar, e mantêm as propriedades estacionárias e utilização da radiação difusa dos coletores planos. Os CPCs foram inventados nos anos 60 para obter concentração solar com dispositivos estáticos dado que eles são capazes de concentrar no reator toda a radiação que chega ao coletor no ângulo de abertura que é a área responsável por intercepar a radiação. Eles fazem-no iluminando o perímetro completo do reator em vez de apenas a parte frontal. Estes dispositivos concentradores são opticamente ideais mesmo quando são concebidos para um fator de concentração de 1, mantendo as vantagens dos PTCs e dos sistemas estáticos. O fator de concentração (C_{CPC}) dum coletor CPC é dado pela equação (19)

(C_{CPC} : razão entre a abertura, a , e o perímetro do tubo) (Galvez & Rodriguez, 2003; Rodríguez, et al., 2004; Malato, et al., 2007; Malato et al., 2009):

$$C_{CPC} = \frac{I}{\sin \theta_a} = \frac{a}{2\pi r} \quad (19)$$

O semiângulo de aceitação (θ_a) para as aplicações fotocatalíticas é entre os 60 e 90°. Esta ampla gama de aceitação permite ao reator receber tanto radiação direta como uma grande parte da radiação difusa, com a vantagem de diminuir os erros de alinhamento da superfície refletora com o tubo recetor (Galvez & Rodriguez, 2003; Rodríguez, et al., 2004; Malato, et al., 2007; Malato et al., 2009) (Figura 2.10).

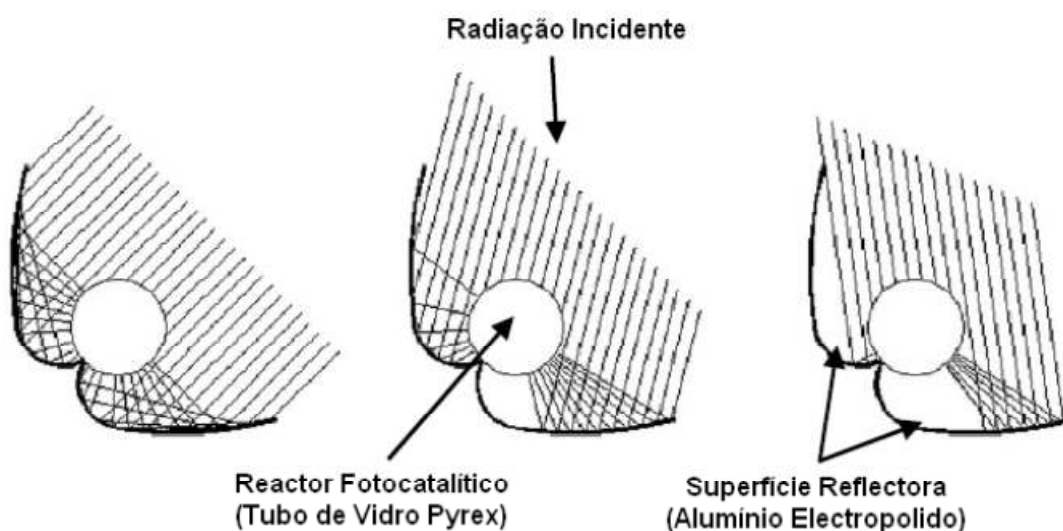


Figura 2.10 Esquema de um concentrador parabólico composto (Galvez & Rodriguez, 2003; Malato, et al., 2007).

Existe um caso especial em que $\theta_a = 90^\circ$, e onde $C_{CPC} = 1$ (sistema solar não concentrador), e no qual cada curva CPC é uma involuta normal. Quando isto ocorre toda a radiação UV que atinge a área de incidência do CPC (direta e difusa) pode ser recolhida e direcionada para o reator. Se o CPC for concebido para ângulos de $+90^\circ$ a -90° , toda a radiação solar difusa que incida no plano do coletor também vai direta ou indiretamente para o tubo do fotoreator. A luz refletida pelo CPC é distribuída à volta

do reator tubular para que quase toda a circunferência do tubo receptor seja iluminada e a luz incidente no fotoreator seja a mesma que seria se fosse numa placa plana (Galvez & Rodriguez, 2003; Rodríguez, et al., 2004; Malato, et al., 2007; Malato et al., 2009).

Estes CPCs possuem a vantagem que em situações de escoamento turbulento, não permitem a evaporação dos compostos voláteis, não têm mecanismos rotativos de captação do sol, não sobreaquecem, podem aproveitar a radiação solar e difusa, são baratos, resistem às intempéries, os reagentes não são contaminados e possuem elevadas eficiências óticas e quânticas, visto que existe uma densidade mais baixa de e^-/h^+ do que num sistema concentrado (como a densidade de fótons é mais baixa) e como tal, a recombinação também é mais baixa, o escoamento dentro do fotoreator é turbulento. Possuindo a vantagem dos sistemas não concentrados e concentrados e nenhuma das desvantagens, os CPCs parecem ser a melhor opção para os processos fotocatalíticos solares (Rodríguez, et al., 2004; Malato, et al., 2007).

Os materiais que constituem os CPC devem possuir a capacidade de transmitir luz UV eficientemente e as tubagens, reator e dispositivos de ligação devem ser suficientemente fortes para suportar as pressões envolvidas (Malato, et al., 2009).

Relativamente aos materiais refletores/concentradores, o alumínio é a melhor opção devido aos custos reduzidos e elevada refletividade. A refletividade entre os 300 e 400 nm das superfícies refletoras tradicionais com cobertura de prata é bastante reduzida e as que apresentam a superfície de alumínio são a melhor opção dado que o alumínio é o único metal que apresenta uma elevada refletividade ao longo de todo o espectro UV. Face às condições de exposição, os materiais que correspondem melhor às exigências necessárias são as superfícies constituídas de alumínio anodizado electropolidas e por filmes de plástico orgânico com um revestimento de alumínio (Malato, et al., 2009).

O material das tubagens deve ser de polietileno ou polipropileno, evitando assim a utilização de materiais metálicos ou compósitos, que são passíveis de serem degradados pelas condições de oxidação que ocorrem durante o processo. Os materiais não devem

ser reativos para não interferirem no processo fotocatalítico. Todos os materiais devem ser inertes à degradação através da luz UV (Malato, et al., 2009).

O reator fotocatalítico deve conter o catalisador e ser transparente à radiação UV, possibilitando uma boa transferência de massa e apresentar uma reduzida perda de pressão ao longo do sistema (Malato, et al., 2009).

Os materiais do reator não podem reagir com o catalisador, com os poluentes a tratar ou com os seus subprodutos. O reator deve ser capaz de suportar temperaturas na ordem dos 60 a 70°C e deve possuir uma elevada resistência a pH reduzidos. Os materiais que cumprem estes requisitos incluem fluoropolímeros, polímeros acrílicos, e diferentes tipos de vidro. O quartzo apresenta uma excelente transmissão UV assim como uma boa resistência às temperaturas elevadas e aos químicos presentes, no entanto os elevados custos tornam-no completamente inviável para as aplicações fotocatalíticas (Malato, et al., 2009).

Os fluoropolímeros apresentam uma elevada transmitância de radiação UV, uma excelente estabilidade e inércia química, uma das suas desvantagens são a reduzida resistência à pressão, que exigem um maior diâmetro da parede do tubo, reduzindo a sua transmitância à radiação UV (Malato, et al., 2009).

O vidro constitui uma excelente alternativa para os fotoreatores, no entanto o vidro terá que ser de borossilicato devido ao baixo conteúdo em ferro, dado que o índice de ferro reduz a sua capacidade de transmissão de radiação UV. O vidro de borossilicato apresenta boas propriedades transmissoras a custos reduzidos (Malato, et al., 2009).

3. CASO DE ESTUDO

No estudo realizado procedeu-se à utilização de lixiviado proveniente de um aterro da Região Norte de Portugal, em exploração há cerca de dez anos. A composição dos resíduos depositados no aterro é maioritariamente composta por resíduos urbanos (85%) e o remanescente por resíduos industriais banais. Sendo o seu tratamento efetuado pelos processos que se apresentam esquematicamente representados na Figura 3.1.

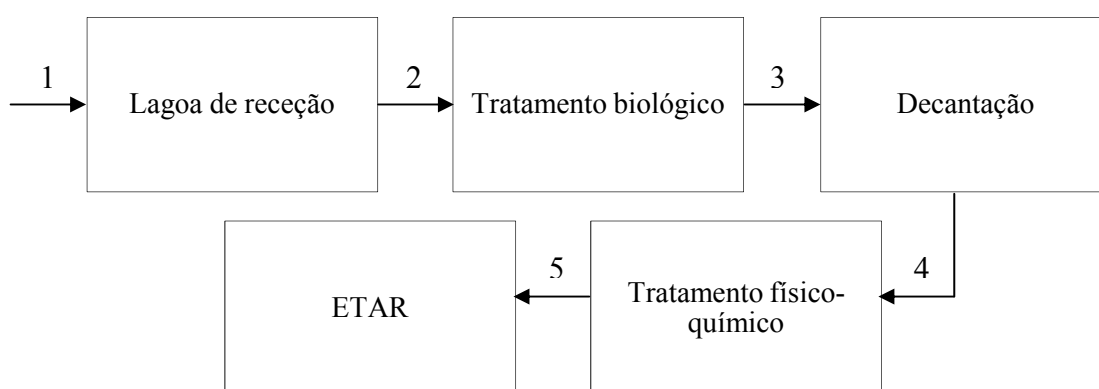


Figura 3.1 Esquema do tratamento do lixiviado no aterro.

No processo de tratamento implementado no aterro o lixiviado bruto (1) extraído de várias localizações no aterro, é drenado para uma ETAL, que inclui uma lagoa de receção/equalização com injeção de oxigénio puro onde ocorre uma oxidação biológica capaz de eliminar a matéria orgânica biodegradável e possibilita a redução do mau odor. Neste ponto à saída da lagoa de receção (2), o efluente é enviado para o tratamento biológico a jusante, em que existe uma zona anóxica e uma zona de lamas ativadas aeróbia. O lixiviado à saída do tratamento biológico (3) passa por processo de decantação, sendo o sobrenadante/clarificado (4) sujeito a um tratamento físico-químico por coagulação/floculação. Após este último tratamento, e como o efluente não cumpre a legislação em vigor para descarga no meio hídrico (Anexo VIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto), este é encaminhado para tratamento final numa ETAR. O lixiviado utilizado nos ensaios foi recolhido após a decantação de modo a possuir menor quantidade de carbono biodegradável e sólidos suspensos possível.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Na acidificação foram utilizados ácido sulfúrico (98%), ácido clorídrico (37%) e hidróxido de sódio (50%) para ajuste do pH. Na reação foto-Fenton foram utilizados peróxido de hidrogénio (50% (m/v)), sulfato de ferro heptahidratado, cloreto de ferro hexahidratado, oxalato de potássio, ácido sulfúrico (98%) e ácido clorídrico (37%). As características de todos os reagentes apresentam-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Descrição dos reagentes.

Reagente	Fórmula química	Concentração	Massa volúmica (kg/L)	Massa Molar (g/mol)	Fornecedor
Ácido clorídrico	HCl	37	1,16	36,46	Merck
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98	1,84	98,08	Pronalab
Cloreto de ferro hexahidratado	FeCl ₃ .6H ₂ O	-	-	199,39	Merck
Hidróxido de sódio	NaOH	50	1,33	40,00	Merck
Oxalato de potássio	K ₂ C ₂ O ₄	-	-	166,22	Merck
Peróxido de hidrogénio	H ₂ O ₂	50	1,10	34,02	Quimitécnica
Sulfato de ferro heptahidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	-	-	278,05	Panreac

4.2 Instalação Experimental

Os ensaios foram realizados numa instalação à escala laboratorial (Figura 4.1), localizada na Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), pertencente ao Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), Portugal.



Figura 4.1 Instalação laboratorial. (a) Simulador de radiação solar, (b) Coletor Parabólico Composto

A instalação é composta por: um simulador de radiação solar (SUNTEST XLS+ da Atlas) (Figura 4.1a) com 1100 cm² de área de exposição e lâmpada de Xenon de 1700W com emissão de radiação entre 300 e 800 nm; um coletor parabólico composto (CPC) (Figura 4.1b) com 0,023 m² de área iluminada, constituído por 1 tubo de borossilicato (Schott-Duran tipo 3.3, Alemanha, “*cutoff*” a 280 nm, diâmetro interno de 46,4 mm, comprimento 160 mm e espessura 1,8 mm), conectado por junções de teflon; um reservatório de vidro com camisa de arrefecimento (com capacidade para 1L de efluente) ligado a 1 banho termostático (RW-0525G da Lab. Companion); uma bomba de recirculação (bomba peristáltica, modelo Ecoline VC-380 II da Ismatec, com caudal de 0,63 L/min); uma placa de agitação magnética (ARE da Velp Científica) e tubos conectores de teflon. A instalação laboratorial é operada continuamente em circuito fechado. Uma visualização mais detalhada é apresentada no esquema da Figura 4.2.

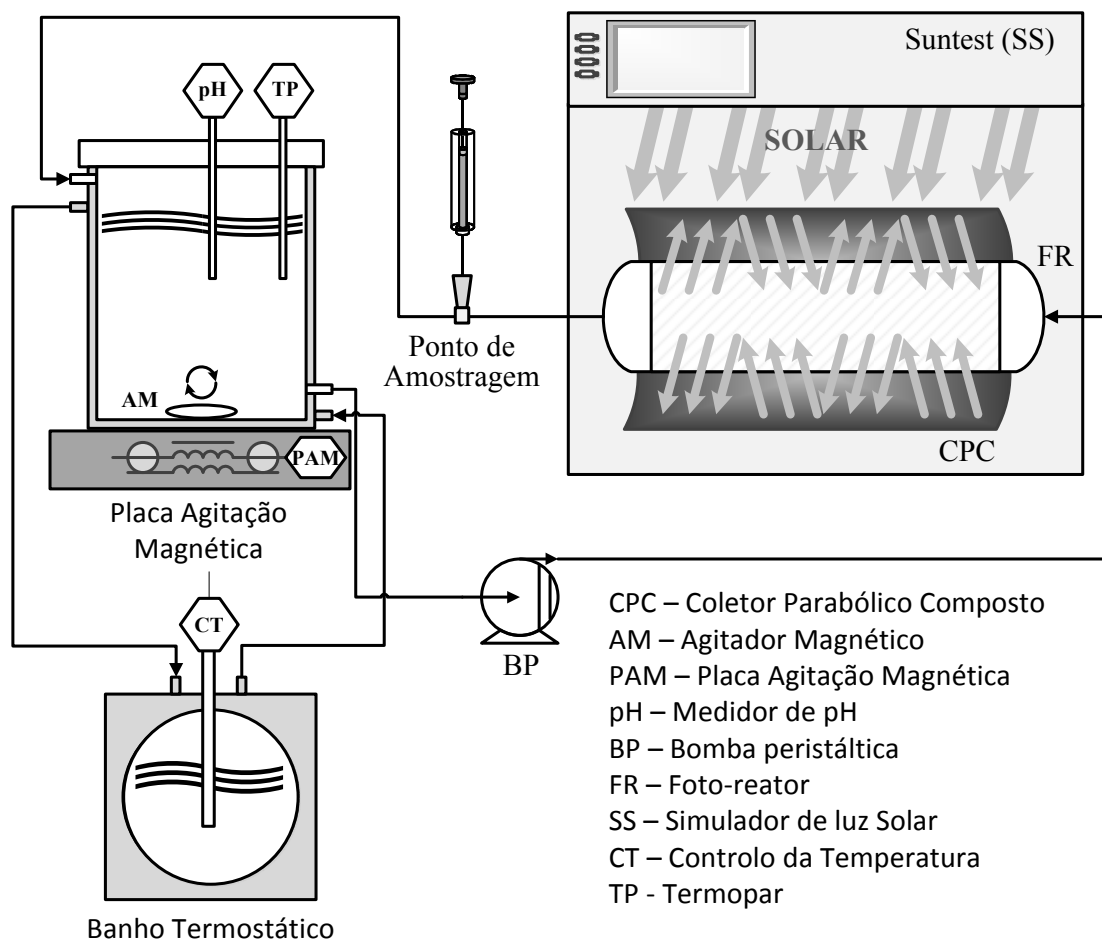


Figura 4.2 Esquema da instalação experimental.

A quantidade de energia UV acumulada ($Q_{UV,n}$ kJ/L) que é recebida por qualquer superfície que se encontra na mesma posição em relação à fonte de irradiação, por unidade de volume de lixiviado dentro do reator, num determinado intervalo de tempo é obtida pela seguinte expressão (20) (Vilar, et al., 2011a,b):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} \quad (20)$$

Sendo que $Q_{UV,n-1}$ corresponde à quantidade de energia UV acumulada na amostra anterior, $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$, é o intervalo de tempo durante o qual a radiação é medida (sendo que t_n é o instante correspondente à amostra que foi recolhida), V_t é o volume total do reator, A_r é a área iluminada do coletor, e $\overline{UV}_{G,n}$ é a radiação UV solar média medida durante o período Δt_n .

4.3 Determinações Analíticas

4.3.1 pH e Temperatura

A determinação do pH e temperatura foi efetuada recorrendo a um medidor multiparâmetro (Hanna, modelo HI 8424).

4.3.2 Ferro Dissolvido

A concentração de ferro dissolvido foi determinada através do método colorimétrico com 1,10-fenantrolina, de acordo com a norma ISO 6332. Este método baseia-se na complexação do ião Fe^{2+} com este composto, originando um complexo colorido que é detetado através da medição da absorvância a 510 nm. Para a determinação do ferro total ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$) é realizada uma redução do ião Fe^{3+} a Fe^{2+} através da adição de ácido ascórbico. No caso de se analisarem amostras com cor será realizada uma leitura prévia da absorvância da amostra em “branco” a 510 nm, ou seja, sem a adição de 1,10-fenantrolina. O espectrofotómetro utilizado para esta determinação foi o espectrofotómetro UV/Vis (Unicam, He λ ios α). Para a determinação deste parâmetro, as amostras foram previamente filtradas com um filtro de nylon 0,45 μ m.

4.3.3 Peróxido de Hidrogénio

A determinação da concentração de peróxido de hidrogénio foi realizada por espectrofotometria utilizando o método do metavanadato de amónio. Este método baseia-se na formação de um catião de cor vermelho-alaranjada quando o peróxido de hidrogénio reage com o metavanadato (Nogueira, et al., 2005). O conteúdo em H_2O_2 é

assim quantificado com base na absorvância detetada por espectrofotometria a 450 nm (espectrofotómetro UV/Vis Unicam, Heλios α). Para a determinação deste parâmetro, as amostras foram previamente filtradas com um filtro de nylon 0,45 μm.

4.3.4 Polifenóis

A concentração de polifenóis, expressa em mg/L de ácido cafeico, foi medida por espectrofotometria a 765 nm após a adição do reagente de Folin-Ciocalteu (Merck) (que efetua uma redução do conteúdo fenólico da amostra) (Folin & Ciocalteu, 1927). O equipamento utilizado foi o espectrofotómetro UV/Vis (Unicam, Heλios α) e as amostras foram previamente filtradas com um filtro de nylon 0,45 μm.

4.3.5 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A determinação do COD foi efetuada através Oxidação Catalítica a 680°C, num analisador TC-TOC-TN da marca Shimadzu, modelo TOC-VCSN, equipado com um autosampler ASI-V, calibrado com soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio (carbono total) e uma mistura de carbonato de hidrogénio/carbonato de sódio (carbono inorgânico), e provido com um detetor NDIR. As amostras foram previamente filtradas em filtros de nylon 0,45μm.

4.3.6 Conteúdo em compostos aromáticos

O conteúdo em compostos aromáticos das amostras foi avaliado indiretamente através da absorvância a 254 nm. Estas determinações foram feitas através do espectrofotómetro UV/Vis (Unicam, Heλios α). As amostras foram previamente filtradas com um filtro de nylon 0,45 μm.

4.3.7 Carência Química de Oxigênio (CQO)

A CQO foi determinada pelo método colorimétrico em refluxo fechado (método 5220 D) (Eaton, et al., 1998), utilizando *kits* Merck[®] Spectroquant (Ref. 1.14541.0001).

4.3.8 Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO₅)

A CBO₅ foi determinada pelo método manométrico através do sistema *Oxitop* (medição do diferencial de pressão provocado pelo consumo de oxigênio, através de sensores eletrônicos de pressão), de acordo com o *Standard Methods* (Eaton, et al., 1998). Para tal, foi corrigido o pH das amostras para o valor neutro (6-7) e estas foram colocadas dentro de frascos *Oxitop*, com o volume correspondente à gama de determinação desejada. De seguida, foi introduzido um inóculo de 0,5 mL em cada frasco, proveniente de um reator biológico. As amostras foram então incubadas a 20 °C durante 5 dias, após os quais foi registado o consumo de oxigênio.

4.3.9 Sulfatos, cloretos, azoto amoniacal, nitratos, nitritos, fosfatos, sódio, potássio, magnésio e cálcio

A concentração de sulfatos, cloretos, azoto amoniacal, nitratos, nitritos, fosfatos, sódio, potássio, magnésio e cálcio foi determinada por cromatografia iónica (Dionex, modelo DX-120 e ICS-2100). As amostras foram previamente filtradas com um filtro de nylon 0,45 µm.

4.3.10 Azoto Total Dissolvido

A determinação do azoto total foi realizada por decomposição térmica e deteção de NO por quimiluminescência utilizando o analisador TC-TOC-TN, da marca Shimadzu, modelo TOC-VCSN, acoplado de uma unidade de medição de azoto total (TNM-1) e calibrado com soluções padrão de nitrato de potássio. As amostras foram previamente filtradas em filtros de nylon 0,45 µm.

4.3.11 Sólidos Suspensos Totais (SST)

Os sólidos suspensos totais (SST) foram determinados de acordo com os métodos definidos no *Standard Methods*. Os sólidos suspensos totais foram determinados através de filtração por vácuo de um determinado volume de amostra com filtros de fibra de vidro (1,2 µm). Estes filtros foram levados à estufa, a 105 °C, até completa evaporação do efluente, e pesados depois de arrefecidos.

4.4 Procedimento Experimental

O procedimento experimental consistiu na avaliação do **processo de acidificação** na redução de COD e SST com diferentes ácidos a diferentes temperaturas e na avaliação da influência da concentração de ferro, do pH, da temperatura, do tipo de ácido, da adição de oxalato de potássio e da variação da intensidade da radiação na **reação foto-Fenton** à escala laboratorial. O lixiviado utilizado nos ensaios foi recolhido após os processos de lagunagem e tratamento biológico aeróbios e posterior sedimentação, tendo sido efetuada a sua caracterização (Tabela 5.1).

4.4.1 Avaliação do processo de acidificação

De modo a avaliar o efeito da acidificação durante o processo de acidificação e neutralização, nos valores do COD e SST, foram realizados ensaios a diferentes temperaturas (10, 20, 30, 40 e 50°C) e utilizando diferentes tipos de ácido (H₂SO₄ (98% (m/v)), HCl (37% (m/v)) e combinando H₂SO₄ com HCl, garantindo que a concentração de sulfatos não excedesse 2000 mg/L, de acordo com o Anexo VIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto).

As experiências foram realizadas num recipiente de vidro (capacidade de 1L) equipado com camisa de arrefecimento/aquecimento, ligado a um banho termostático (modelo C1G da Grant) de modo a assegurar uma temperatura constante ao longo do trabalho experimental. Foi adicionado 0,5 L de lixiviado ao recipiente de vidro, a temperatura

constante sob agitação magnética (ARE da Velp Científica), e foi ajustado o pH até 2,8 através da adição de ácido. Após aproximadamente uma hora, tempo necessário até ao completo desaparecimento da espuma produzida durante o processo de acidificação, foi recolhida uma amostra para análise do COD e SST. Seguidamente, o lixiviado foi neutralizado com hidróxido de sódio (NaOH, 50% (m/v)) até pH 7 e outra amostra foi recolhida, após aproximadamente uma hora para controlo de COD e SST. O mesmo procedimento foi efetuado para os diferentes tipos de ácidos e às diferentes temperaturas pretendidas.

4.4.2 Otimização dos parâmetros da reação de foto-Fenton

Com o objetivo de aumentar a eficiência da reação foto-Fenton, foi realizado um tratamento preliminar, que consistiu na acidificação e adição de ferro III, o que possibilitou a precipitação de aproximadamente metade da matéria orgânica presente inicialmente, e posterior decantação, de modo a minimizar a influência das lamas formadas no processo de fotocatalise homogénea.

Para tal foi efetuada a acidificação do lixiviado com H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HCl}$ ou HCl até ao pH pretendido, adicionou-se 120 mg/L de Fe^{3+} através de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, deixou-se a sedimentar em cones Imhoff durante a noite e posteriormente utilizou-se o sobrenadante nos ensaios de fototratamento. A quantidade e o tipo de sal de ferro adicionados nesta etapa foram anteriormente otimizados pelo grupo de trabalho em que este estudo foi inserido.

De modo a avaliar a reação de foto-Fenton, introduziu-se 1 litro de lixiviado no tanque de recirculação e procedeu-se à homogeneização do efluente, em constante recirculação, controlando a temperatura do banho termostático de forma a manter a temperatura do lixiviado no valor pretendido (10, 20, 30, 40 ou 50 °C). Ligou-se o simulador de radiação solar (SUNTEST XLS+) e definiu-se as condições do ensaio, nomeadamente a intensidade de radiação (20, 40 ou 60 W/m^2) de acordo com o ensaio em questão, e a temperatura do corpo negro (50 °C). Após 15 minutos de recirculação confirmou-se se o

pH e temperatura se encontravam no valor pretendido, retirou-se uma amostra e registou-se a concentração de ferro. Adicionou-se uma massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de acordo com a concentração de Ferro pretendida em solução (20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L ou 100 mg/L). Deixou-se homogeneizar, durante 15 minutos e retirou-se uma amostra, registou-se o pH e a temperatura e analisou-se o COD, a concentração de ferro, o conteúdo em compostos aromáticos (absorvância a 254 nm) e o conteúdo em polifenóis. As condições de operação dos respetivos ensaios apresentam-se na Tabela 4.2.

A reação iniciou-se após a adição de H_2O_2 (50% m/v), mantendo a concentração entre 100-500 mg/L, para que concentração de H_2O_2 não fosse um fator limitante da reação. Esta concentração de H_2O_2 foi mantida nesta gama durante todos os ensaios através da adição de H_2O_2 à medida que ia sendo consumido. Retiraram-se amostras regulares, de acordo com a velocidade da reação, de forma a monitorizar a cinética do processo. Para cada amostra, foi registado o pH e a temperatura, e foi analisado o COD, a concentração de ferro dissolvido, a concentração de H_2O_2 e o conteúdo em compostos aromáticos (absorvância a 254 nm).

O critério de paragem da reação foi definido num período inicial com o objetivo de se alcançar valores de COD aproximadamente iguais a 250 mg/L, este valor foi definido com base nos trabalhos anteriormente efetuados pelo grupo de trabalho em que este estudo foi inserido, como sendo um valor de COD correspondente a um efluente fototratado passível de ser oxidado biologicamente, e cuja CQO final cumpre o limite de descarga (150 mg/L). No entanto constatou-se na realização dos ensaios que este valor não era exequível em alguns dos ensaios realizados, então adotou-se outro critério de paragem da reação no qual se estipulou aproximadamente oito horas de reação, quando o primeiro critério não era atingido. As condições operacionais dos ensaios realizados apresentam-se na tabela 4.2, sendo possível verificar que os ensaios se encontram constituídos por grupos possibilitando assim uma definição mais objetiva dos ensaios a efetuar.

Tabela 4.2 Condições operacionais dos ensaios realizados.

Grupo	Sal de Ferro	Ácido	Intensidade (W/m ²)	Temperatura (°C)	pH	Fe (mg/L)
I	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	40	20	2,8	20
						40
						60
						80
						100
II	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	40	20	2,0	60
					2,4	
					2,8	
					3,2	
					3,6	
III	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	40	10	2,8	60
				20		
				30		
				40		
				50		
IV	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	20	30	2,8	60
			40			
			60			
V	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	40	30	2,8	60
		HCl+ H ₂ SO ₄				
		HCl				
VI	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	40	30	2,8	60
	FeSO ₄ + K ₂ C ₂ O ₄					
	FeCl ₃ + K ₂ C ₂ O ₄					

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos e efetua-se a discussão dos mesmos.

5.1 Caraterização do lixiviado

O lixiviado utilizado nos ensaios de acidificação e otimização da reação de foto-Fenton foi recolhido após os processos de lagunagem e tratamento biológico aeróbios e posterior sedimentação, com um mês de diferença. A caraterização realizada aos lixiviados utilizados nos dois ensaio é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Caraterísticas físico-químicas do lixiviado.

Parâmetros	Acidificação	Foto-Fenton	Unidades
Data	08-02-2012	04-03-2012	Dia-Mês-Ano
pH	8,04	7,98	Escala Sørensen
Temperatura	16,9	14,6	°C
CQO	4065	4770	mg O ₂ /L
CBO ₅	380	470	mg O ₂ /L
CBO ₅ /CQO	0,093	0,099	-
Carbono Total (CT)	3628	3187	mg C/L
Carbono Inorgânico (CI)	2439	1768	mg C/L
COD	1189	1419	mg C/L
Polifenóis	108	175	mg ác. cafeico/L
Ferro	16,4	8,35	mg Fe/L
Absorvância a 254 nm (diluição 1/25)	1,36	1,40	-
Cloretos	2994	3156	mg Cl/L
Sulfatos	239	293	mg SO ₄ ²⁻ /L
Azoto Total Dissolvido	2311	2686	mg N/L
Nitratos	<1	<1	mg N-NO ₃ ⁻ /L
Nitritos	108	625	mg N-NO ₂ ⁻ /L
Azoto amoniacal	2061	1933	mg N-NH ₄ ⁺ /L
Fosfatos	40	91	mg PO ₄ ³⁻ /L
Sódio	2439	2704	mg Na/L
Potássio	2140	2132	mg K/L
Magnésio	168	419	mg Mg/L
Cálcio	124	292	mg Ca/L

Na análise da Tabela 5.1 é possível constatar que o lixiviado utilizado nos ensaios de acidificação apresenta uma elevada carga orgânica ($\text{COD} = 1189 \text{ mg C/L}$ e $\text{CQO} = 4065 \text{ mg O}_2/\text{L}$), uma concentração elevada de azoto amoniacal ($\text{N-NH}_4^+ = 2061 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$) e uma concentração elevada de polifenóis (108 mg/L ácido cafeico). O lixiviado também apresenta um elevado conteúdo em compostos aromáticos medido em absorvância a 254 nm (o comprimento de onda em que os compostos aromáticos apresentam máxima absorção). Apresenta um pH ligeiramente básico ($\text{pH} = 8,04$) e relativamente aos aniões presentes, os que apresentam uma concentração mais elevada são os cloretos ($\text{cloretos} = 2994 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$).

O lixiviado que foi submetido ao processo foto-Fenton apresenta uma elevada carga orgânica ($\text{COD} = 1419 \text{ mg C/L}$ e $\text{CQO} = 4770 \text{ mg O}_2/\text{L}$), uma concentração de azoto amoniacal muito elevada ($\text{N-NH}_4^+ = 1933 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$) e uma concentração elevada de polifenóis (175 mg/L ácido cafeico). O lixiviado apresenta um elevado conteúdo em compostos aromáticos medido em absorvância a 254 nm . O pH apresenta um valor próximo da neutralidade ($\text{pH} = 7,98$). É importante realçar que o lixiviado já contém ferro dissolvido ($8,35 \text{ mg Fe/L}$), minimizando assim as quantidades de ferro necessárias à realização dos ensaios. Ambos os lixiviados apresentam uma cor castanha escura associada à presença de substâncias húmicas e um reduzido coeficiente CBO_5/CQO ($<0,1$) indicando que a matéria orgânica presente em ambos os lixiviados é de difícil biodegradação e que pode ser considerada recalcitrante. As características apresentadas pelos dois lixiviados utilizados indicam que os lixiviados podem ser considerados estabilizados e as suas características não variam significativamente.

5.2 Avaliação do Processo de Acidificação

Na análise do processo de acidificação com ácido sulfúrico (H_2SO_4) é possível verificar pela análise da Figura 5.1 que de uma forma geral após o processo de acidificação se verifica uma redução do COD, devido à precipitação da matéria orgânica, não se verificando diferenças significativas para as várias temperaturas analisadas, sendo que os valores médios de decréscimo do COD são de 34%. Após o processo de

neutralização a pH=7 verifica-se uma estabilidade entre os valores obtidos, não se verificando uma correlação com o acréscimo de temperatura. Face aos resultados obtidos constata-se que no processo de acidificação se consegue uma diminuição da concentração dos compostos orgânicos devido à sua precipitação.

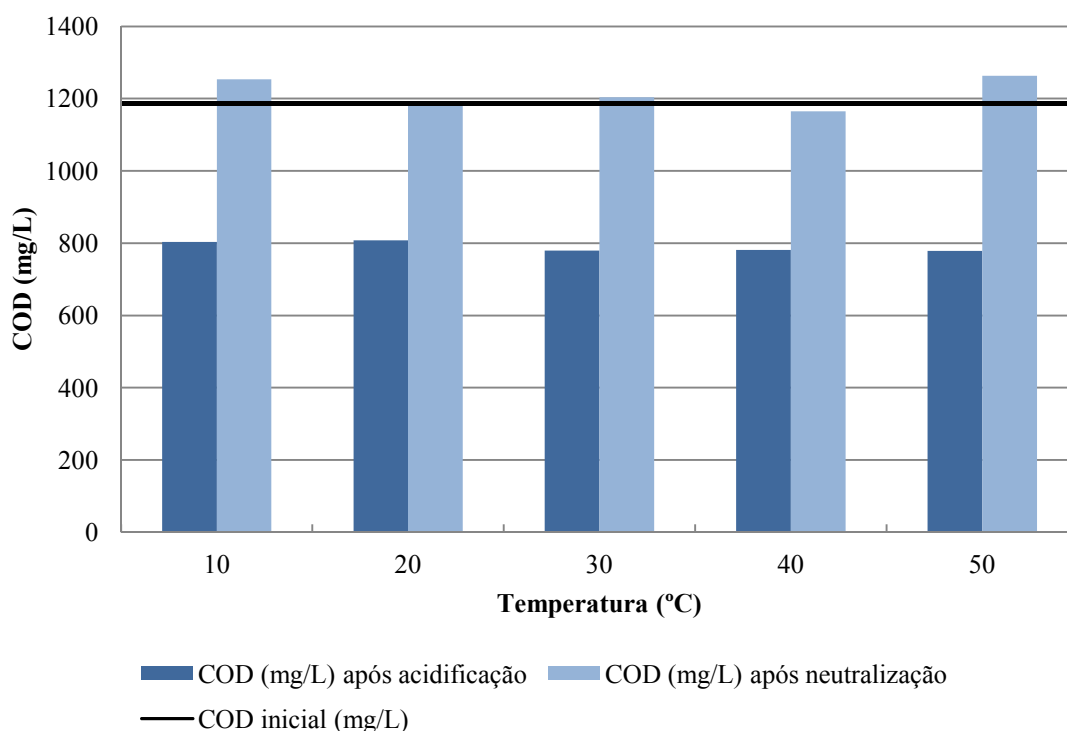


Figura 5.1 Concentração de COD em função da temperatura no processo de acidificação com H_2SO_4 .

Verifica-se na análise dos Sólidos Suspensos Totais (SST) (Figura 5.2) que no processo de acidificação ocorre um aumento da concentração de SST, possivelmente devido à precipitação de ácidos húmicos, o aumento da temperatura não apresenta diferenças significativas na concentração de SST à exceção do ensaio efetuado à temperatura de 30°C, que apresenta um acréscimo face aos valores registados anteriormente, este valor poderá ter sido afetado de um erro de carácter experimental.

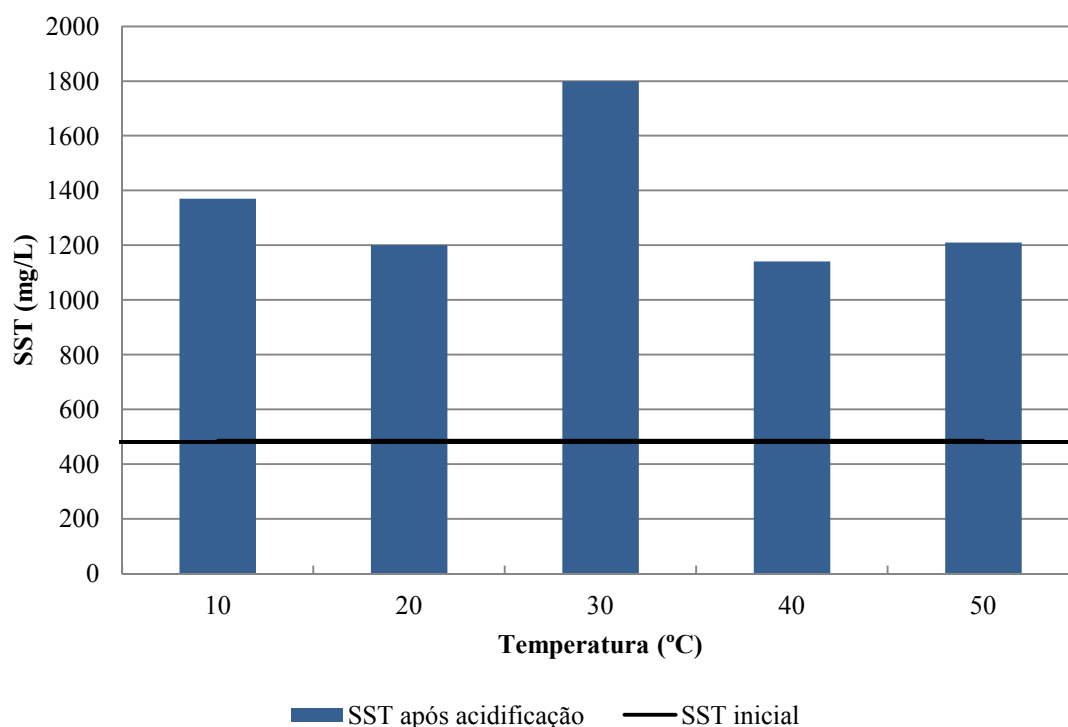


Figura 5.2 Concentração de SST em função da temperatura no processo de acidificação com H_2SO_4 .

A redução do COD no processo de acidificação é independente do tipo de ácido utilizado (Figura 5.3) e da temperatura (Figura 5.1). Esta redução pode eventualmente ser atribuída à precipitação de ácidos húmicos dado que após o processo de acidificação, a redução do COD diminui enquanto simultaneamente os SST aumentam (Figura 5.2). É importante realçar que o processo de acidificação apenas contribui para a precipitação da matéria orgânica e não para a sua mineralização porque após o processo de neutralização o conteúdo de COD assume o seu valor inicial.

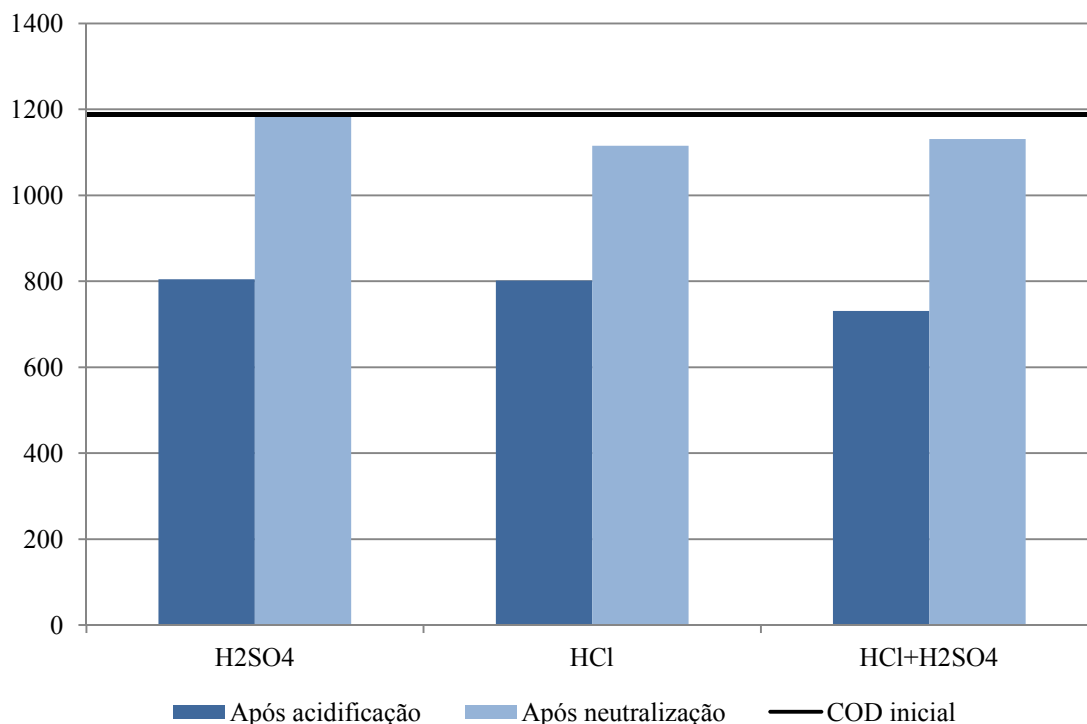


Figura 5.3 Concentração de COD em função dos ácidos utilizados à temperatura de 20°C.

Verifica-se na análise dos Sólidos Suspensos Totais (SST) (Figura 5.4) que no processo de acidificação ocorre um aumento da concentração de SST comparativamente ao valor inicial, possivelmente devido à precipitação da matéria orgânica, esses aumentos verificaram-se nos ensaios realizados com H₂SO₄, HCl + H₂SO₄ e HCl, não se registrando diferenças significativas na concentração de SST entre os ensaios realizados. Após o processo de neutralização os valores obtidos não eram coerentes e não foi possível tirar conclusões.

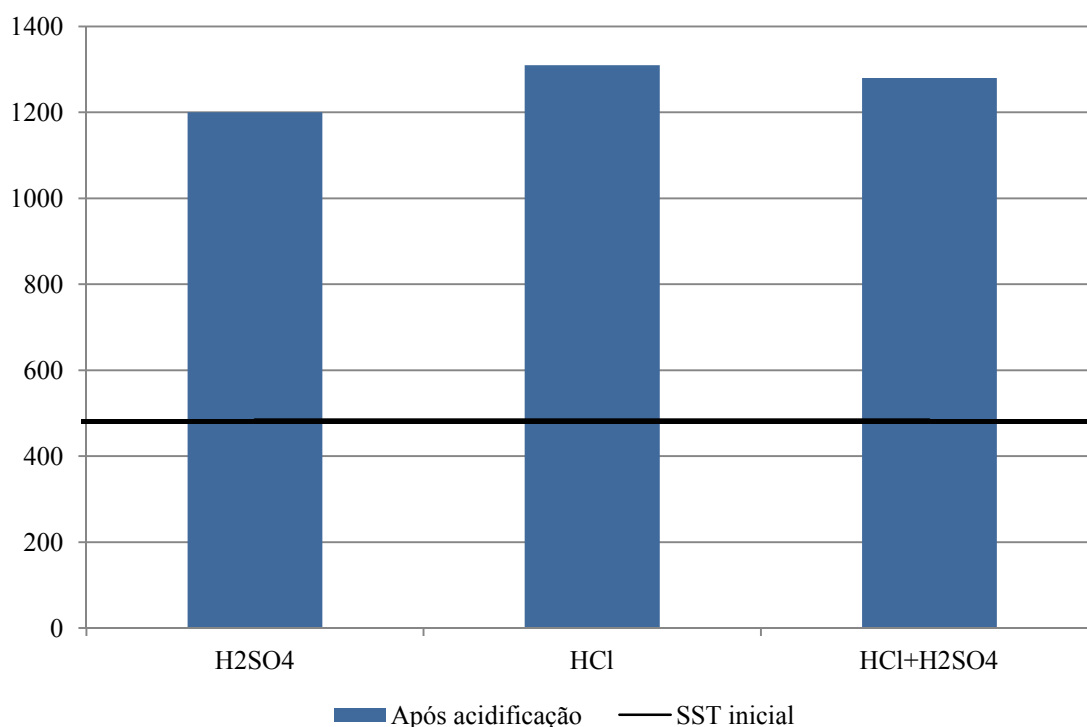


Figura 5.4 Concentração de SST em função dos ácidos utilizados à temperatura de 20 °C.

5.3 Determinação da concentração ótima de Ferro

Na determinação da concentração ótima de ferro procedeu-se à realização de ensaios com concentrações de ferro de 20, 40, 60, 80 e 100 mg/L e verificou-se (Figura 5.5) em todas as experiências uma diminuição acentuada do COD devido à acidificação, ocorrendo a precipitação de alguns dos compostos orgânicos tal como foi verificado nos ensaios de acidificação. Pode-se observar um período de indução (latência) após a acidificação, em que a reação inicial é muito lenta até aproximadamente 15 kJ_{UV}/L, durante esse período o COD manteve-se praticamente constante, isto deve-se à decomposição dos compostos orgânicos mais complexos em intermediários mais simples, sendo mais visível nas experiências com menor concentração de ferro. Verifica-se que para as concentrações mais elevadas de ferro (60, 80 e 100 mg/L), esse período de indução é praticamente eliminado sugerindo que o passo que limita a reação

é a regeneração dos íons ferrosos (redução de Fe^{3+} a Fe^{2+}) (Rocha, et al., 2011). A segunda parte da curva de degradação do COD evidencia uma cinética de pseudo 1ª ordem e o perfil de consumo do H_2O_2 demonstra uma correlação linear com a energia UV acumulada por unidade de volume de efluente durante o segundo período da reação (Figura 5.5 e Tabela 5.2).

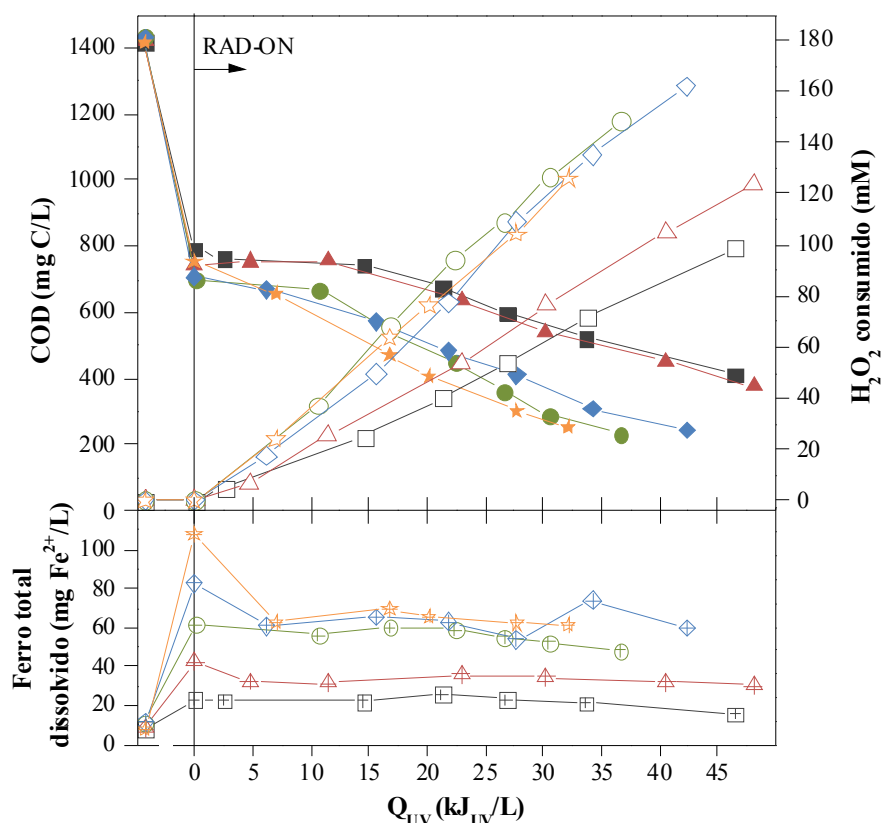


Figura 5.5 Evolução do COD, H_2O_2 consumido e concentração de ferro total dissolvido durante a reação de foto-Fenton para diferentes concentrações de ferro total dissolvido (FeSO_4). Condições de operação: pH = 2,8 (H_2SO_4); T = 20°C; I = 40 W/m^2 ; Símbolos fechados – COD; Símbolos abertos – H_2O_2 consumido; Símbolos cruzados – Ferro total dissolvido; (■, □, ▣) – $[\text{Fe}^{2+}] = 20 \text{ mg/L}$; (▲, △, ▴) – $[\text{Fe}^{2+}] = 40 \text{ mg/L}$; (●, ○, ⊕) – $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg/L}$; (◆, ◇, ⊞) – $[\text{Fe}^{2+}] = 80 \text{ mg/L}$; (★, ☆, ⊛) – $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$.

A taxa de redução de COD aumenta por um fator de 2 quando a concentração de ferro aumenta de 20 para 60 mg/L, dado que a concentração de ferro é suficiente para absorver toda a irradiação, e a regeneração fotocatalítica do ião ferroso pelo ião férrico é mais rápida e há sempre iões ferrosos disponíveis para consumir H_2O_2 e produzir mais radicais OH^\bullet (Zapata, et al., 2009b). Não se verificam diferenças significativas na redução do COD entre as experiências realizadas com as concentrações mais elevadas de ferro (60, 80 e 100 mg/L). Isto pode ser explicado pelo perfil similar de concentração de ferro observado neste intervalo, em que a concentração de ferro é aproximadamente 60 mg/L para as concentrações iniciais ≥ 60 mg/L.

Para concentrações iniciais de ferro acima de 60 verifica-se a sua redução, provavelmente devido à complexação com alguns compostos orgânicos (Rocha, et al., 2011). Segundo os estudos efetuados por Malato et al. (2009) as taxas de reação aumentam com a concentração do catalisador, quando a concentração de Fe^{2+} é inferior a 1 mM, no entanto, esta não é uma relação de proporcionalidade direta, sendo que para concentrações mais elevadas o seu acréscimo não apresenta benefícios na velocidade da reação. O processo de degradação é inibido devido à presença de iões Fe^{2+} em excesso dado que estes competem com os compostos orgânicos pelos radicais OH^\bullet e concentrações mais elevadas de ferro podem inibir a penetração de radiação UV e criar zonas sem iluminação dentro do reator.

A partir dos resultados obtidos (Tabela 5.2) verificou-se que não há um aumento da velocidade da reação para as concentrações mais elevadas de ferro (80 e 100 mg Fe^{2+} /L) assim ficou estabelecido que a concentração inicial ótima de ferro para o tratamento foto-Fenton do lixiviado investigado é de 60 mg Fe^{2+} /L, confrontando estes resultados com os obtidos no estudo efetuado por Rocha et al. (2011), no qual foram consumidos 306 mM de H_2O_2 para se obter uma mineralização de 86% ($\text{COD}_{\text{Final}} = 134$ mg/L) e uma redução em compostos aromáticos de 94%, após 110 kJ_{UV} /L utilizando uma concentração de 60 mg Fe^{2+} /L, verifica-se no ensaio efetuado uma redução de matéria orgânica de 51% após o processo de acidificação e uma taxa de mineralização após o início da reação de 66% ($\text{COD}_{\text{Final}} = 235$ mg/L), através deste procedimento conseguiu-

se no total uma redução de matéria orgânica de 83% e uma remoção em compostos aromáticos de 88%, estes resultados são semelhantes aos obtidos por Rocha et al. (2011) no entanto, apresentam menor consumo de energia ($37 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$) e de H_2O_2 (149 mM), devido à remoção das lamas ácidas, o que permite maior penetração da radiação, e como tal a energia é utilizada de forma mais eficiente. Relativamente ao peróxido, este é utilizado praticamente para degradar a matéria orgânica dissolvida e não a sólida+dissolvida.

Tabela 5.2 Valores obtidos nos ensaios realizados com diferentes concentrações de ferro.

$[\text{Fe}^{2+}]$	20 mg/L	40 mg/L	60 mg/L	80 mg/L	100 mg/L
$k \text{ (L/kJ}_{\text{UV}})$	$0,019 \pm 0,002$	$0,019 \pm 0,002$	$0,042 \pm 0,004$	$0,033 \pm 0,003$	$0,038 \pm 0,002$
$r_0 \text{ (mg/kJ}_{\text{UV}})$	14 ± 1	14 ± 1	28 ± 3	19 ± 2	25 ± 1
$k_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ mmol (H}_2\text{O}_2/\text{kJ}_{\text{UV}})$	$2,3 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,2$
H_2O_2 consumido (mM)	99	124	149	178	126
Remoção de compostos aromáticos (%, UV 254)	90	87	88	89	87
Remoção de matéria orgânica durante a acidificação (%) ⁽¹⁾	47	47	51	41	47
Mineralização (%) ⁽²⁾	48	49	66	68	66
Remoção de matéria orgânica total (%) ⁽³⁾	71	73	83	81	82
$Q_{\text{UV}} \text{ (kJ/L)}$	46	48	37	46	32
COD final (mg/L)	413	377	235	265	254

⁽¹⁾ Remoção de matéria orgânica após o processo de acidificação = $((\text{COD}_{\text{inicial}} - \text{COD}_{\text{após acidificação}}) / \text{COD}_{\text{inicial}}) \times 100$;

⁽²⁾ Mineralização = $((\text{COD}_{\text{após acidificação}} - \text{COD}_{\text{final}}) / \text{COD}_{\text{após acidificação}}) \times 100$;

⁽³⁾ Remoção de matéria orgânica total = $((\text{COD}_{\text{inicial}} - \text{COD}_{\text{final}}) / \text{COD}_{\text{inicial}}) \times 100$.

5.4 Determinação do pH ótimo

No processo de otimização dos parâmetros da reação efetuou-se ensaios com diferentes valores de pH (2,0; 2,4; 2,8; 3,2 e 3,6) com a concentração de ferro ótima determinada previamente, cujos resultados se encontram na Figura 5.6. À semelhança dos ensaios anteriormente realizados, pode-se constatar uma diminuição acentuada do COD devido

à acidificação e um período de indução (latência) após a acidificação em que a reação inicial é muito lenta até aproximadamente 10 kJ_{UV}/L e no qual o COD se mantém constante, devido à decomposição dos compostos orgânicos mais complexos em intermediários mais simples. Os ligeiros aumentos de COD registados no ensaio com pH = 2,0 podem ser justificados pela dissolução de alguns dos compostos orgânicos que eventualmente não decantaram durante o processo de acidificação.

Na segunda parte da curva de degradação do COD é notório nos ensaios realizados com pH de 2,0 e 2,4 o efeito sequestrador de radicais OH[•] pelos iões H⁺ e a inibição da reação entre Fe³⁺ e o H₂O₂ devido aos iões H⁺. Nos ensaios realizados com o pH superior a 3 ocorre a precipitação do Fe³⁺, havendo uma diminuição da interação com o H₂O₂ e diminuição de radicais OH[•] (Nogueira, et al., 2007). Constata-se através das cinéticas de pseudo 1ª ordem (Figura 5.6 e Tabela 5.3) que com o pH de 2,8 ocorre uma mineralização mais rápida da matéria orgânica. Relativamente ao consumo do H₂O₂ este demonstra uma correlação linear com a energia UV acumulada por unidade de volume de efluente durante a reação.

Tabela 5.3 Valores obtidos nos ensaios realizados com diferentes valores de pH.

pH	2,0	2,4	2,8	3,2	3,6
k (L/kJ _{UV})	-	0,021±0,002	0,042±0,004	0,019±0,002	0,006±0,001
r ₀ (mg/kJ _{UV})	-	14±1	28±3	12±1	3,8±0,8
k _{H2O2} mmol (H ₂ O ₂ /kJ _{UV})	1,0±0,1	2,7±0,3	4,3±0,3	3,5±0,6	1,6±0,1
H ₂ O ₂ consumido (mM)	27	78	149	111	44
Remoção de compostos aromáticos (%, UV 254)	68	80	88	88	73
Remoção de matéria orgânica durante a acidificação (%) ⁽¹⁾	44	52	51	51	52
Mineralização (%) ⁽²⁾	0	34	66	44	10
Remoção de matéria orgânica total (%) ⁽³⁾	40	68	83	73	57
Q _{UV} (kJ/L)	27	31	37	37	26
COD final (mg/L)	848	448	235	444	609

Os melhores resultados foram obtidos no ensaio realizado a $\text{pH} = 2,8$ no qual se obteve uma mineralização de 66% ($\text{COD}_{\text{Final}} = 235 \text{ mg/L}$) e uma remoção de matéria orgânica total de 83%, consumindo-se 149 mM de H_2O_2 , obtendo uma redução em compostos aromáticos de 88%, após 37 $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ (Tabela 5.3).

Na otimização da reação constatou-se que o pH ótimo para o tratamento do lixiviado através do processo foto-Fenton é $\text{pH} = 2,8$, estes resultados são consentâneos com os referenciados por Morais & Zamora (2005) que através de um desenho fatorial estudaram o efeito conjunto de várias variáveis sobre o fator de resposta. A otimização das variáveis experimentais (pH , concentrações de H_2O_2 e de Fe^{2+}) foram efetuadas através de um desenho fatorial 2^3 , na análise dos resultados verificou-se que a utilização de um pH de 2,8 e concentrações de 2000 mg/L de H_2O_2 e de apenas 10 mg/L de Fe^{2+} possibilitaram a remoção de 57,5% de CQO e de 89,9% de COT (Carbono Orgânico Total) de um lixiviado utilizando radiação ultravioleta artificial (125 W) durante um período de reação de 60 minutos (Morais & Zamora, 2005).

Este valor de pH também é referenciado por Gernjak et al. (2006) como sendo um valor com o qual não ocorre a precipitação do ferro e segundo o qual as espécies dominantes em solução são o $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ que é a espécie mais foto activa. Malato et al. (2009) refere que este pH maximiza a concentração do ferro (III) mono e dihidroxilado que absorvem a luz UV mais eficientemente do que os complexos de ferro (III) não hidroxilados. O pH tem um papel muito importante nas reações envolvidas, afetando a velocidade de degradação dos compostos orgânicos. Segundo Rodríguez et al. (2005) e Nogueira et al. (2007) uma faixa compreendida entre 2,5 e 3 proporciona uma maior taxa de degradação. Quando os valores são superiores a 3 ocorre a precipitação do Fe^{3+} , havendo uma diminuição da interação com o H_2O_2 e diminuição de radicais OH^\bullet . O valor de pH inferior a 2,5 diminui a taxa de reação permanecendo as espécies de Fe em solução, porque elevadas concentrações de H^+ podem sequestrar o OH^\bullet .

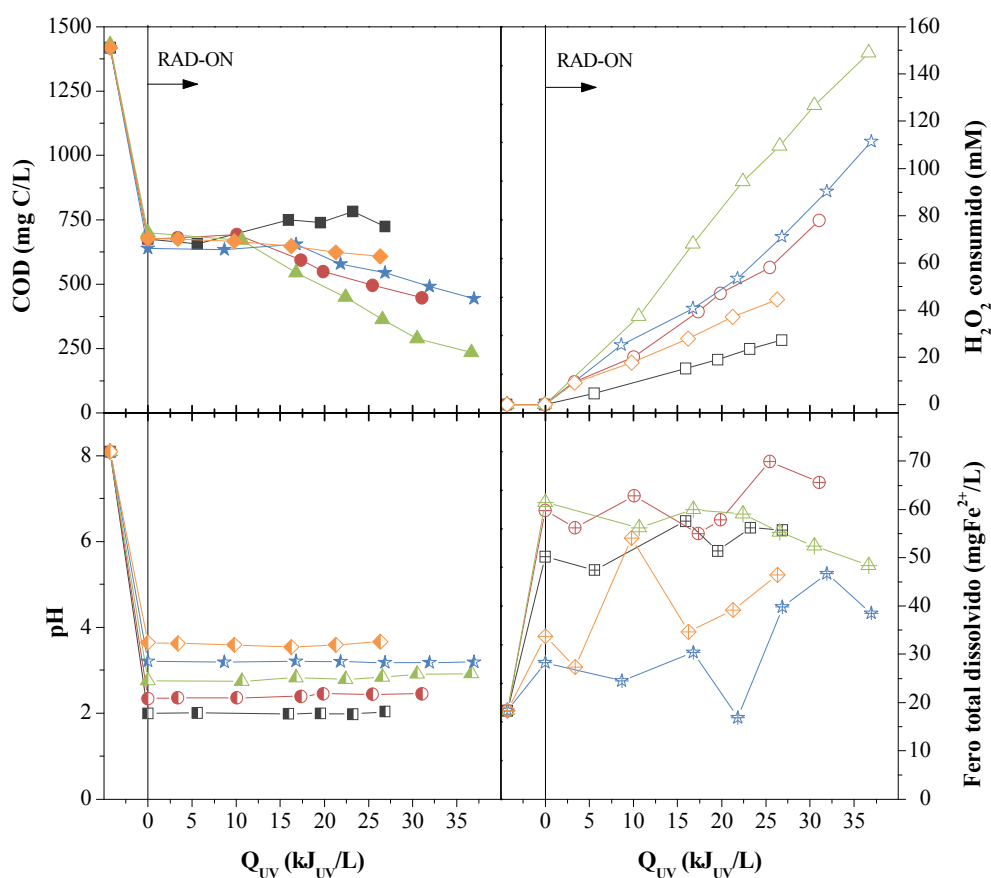


Figura 5.6 Evolução do COD, H_2O_2 consumido, pH (H_2SO_4) e concentração de ferro total dissolvido (FeSO_4) durante a reacção de foto-Fenton para diferentes valores de pH. Condições de operação: $T = 20^\circ\text{C}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg/L}$; $I = 40 \text{ W/m}^2$; Símbolos fechados – COD; Símbolos abertos – H_2O_2 consumido; Símbolos semipreenchidos – pH; Símbolos cruzados – Ferro total dissolvido; (■, □, ▒, ⊞) – pH = 2,0; (●, ○, ◐, ⊕) – pH = 2,4; (▲, △, ◐, ⊕) – pH = 2,8; (★, ☆, ★, ☆) – pH = 3,2; (◆, ◇, ◆, ◇) – pH = 3,6.

5.5 Determinação da temperatura ótima

Procedeu-se à realização de ensaios nos quais se utilizaram temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50°C com as condições ótimas de ferro e pH determinadas. Observa-se na Figura 5.7 uma diminuição acentuada do COD devido à acidificação e nos ensaios efetuados à

temperatura de 10 e 20 °C verifica-se um período de indução (latência) após a acidificação, nesse período constata-se pelo perfil de degradação do COD que a reação inicial é muito lenta até aproximadamente 10 kJ_{UV}/L. Verifica-se que nos ensaios realizados a 30, 40 e 50 °C esse período de indução é inexistente.

Os resultados obtidos demonstram que a eficiência de remoção do COD aumentou concomitantemente com o aumento da temperatura, verifica-se através das respetivas cinéticas (Tabela 5.4) um acréscimo de cerca de 4 vezes na cinética da reação através de um aumento de temperatura de 10 para 40 °C, este facto poderá ser justificável pela taxa de regeneração mais rápida do ião ferroso a partir do ião férrico com o aumento da temperatura, disponibilizando Fe²⁺ para a geração de radicais OH• (Zapata, et al., 2009a). No entanto também se constata que o aumento de temperatura de 40 para 50 °C não beneficiou a cinética da reação, dado que o processo de degradação diminuiu devido à precipitação do ferro, com a consequente diminuição da eficiência do processo. A precipitação do ferro que é dependente da temperatura é superior a temperaturas mais elevadas (Zapata, et al., 2009a). A reduzida cinética registada à temperatura de 10 °C poderá ser justificada pela complexação do ferro com os produtos de reação intermediários presentes (Vilar, et al., 2011a). A concentração de ferro manteve-se relativamente constante nos ensaios realizados às temperaturas de 20 e 30 °C verificando-se um ligeiro decréscimo no final da reação.

Relativamente ao consumo do H₂O₂ verifica-se uma correlação linear com a energia UV acumulada por unidade de volume de efluente durante a reação (Tabela 5.4). O aumento da temperatura reduz a eficiência de oxidação, ou seja, a eficiência do consumo de H₂O₂ diminui, dado que é necessária uma maior concentração de H₂O₂ para degradar 1 mg/L de COD.

Tabela 5.4 Valores obtidos nos ensaios realizados com diferentes valores de temperaturas.

Temperatura (°C)	10	20	30	40	50
k (L/kJ _{UV})	0,025±0,003	0,042±0,004	0,052±0,005	0,10±0,02	0,082±0,005
r_0 (mg/kJ _{UV})	15±2	28±3	32±3	53±9	51±3
$k_{H_2O_2}$ mmol (H ₂ O ₂ /kJ _{UV})	2,9±0,2	4,3±0,3	7,1±0,7	15±3	14±2
H ₂ O ₂ consumido (mM)	81	149	149	196	216
Remoção de compostos aromáticos (%, UV 254)	87	88	88	86	93
Remoção de matéria orgânica durante a acidificação (%) ⁽¹⁾	47	51	53	49	53
Mineralização (%) ⁽²⁾	50	66	64	74	71
Remoção de matéria orgânica total (%) ⁽³⁾	73	83	83	86	86
Q _{UV} (kJ/L)	43	37	23	15	18
COD final (mg/L)	378	235	237	193	195

No processo de determinação da temperatura que possibilitasse a otimização da reação verificou-se que apesar de os ensaios realizados com as temperaturas de 40 e 50 °C apresentarem as cinéticas e velocidades de reação mais favoráveis (k) = 0,10±0,02 L/kJ_{UV}, (k) = 0,082±0,005 L/kJ_{UV} e (r_0) = 53±9 mg/kJ_{UV}, (r_0) = 51±3 mg/kJ_{UV}, respetivamente) as constantes cinéticas de consumo do H₂O₂ são muito elevadas ($k_{H_2O_2}$ = 15±3 mmol H₂O₂/kJ_{UV}, $k_{H_2O_2}$ = 14±2 mmol H₂O₂/kJ_{UV}, respetivamente) e consequentemente menor é a eficiência global do processo. No ensaio realizado a 10 °C constatou-se que apesar do consumo do H₂O₂ ser inferior ao dos restantes ensaios ($k_{H_2O_2}$ = 2,9±0,2 mmol H₂O₂/kJ_{UV}) a cinética e a velocidade da reação eram reduzidas (k) = 0,025±0,003 L/kJ_{UV} e (r_0) = 15±2 mg/kJ_{UV}. Nos ensaios realizados a 20 e 30 °C obteve-se resultados que apresentam valores elevados de cinéticas e velocidades de reação (k) = 0,042±0,004 L/kJ_{UV}, (k) = 0,052±0,005 L/kJ_{UV} e (r_0) = 28±3 mg/kJ_{UV}, (r_0) = 32±3 mg/kJ_{UV}, respetivamente, registando-se um equilíbrio entre estas e o consumo de H₂O₂ ($k_{H_2O_2}$ = 4,3±0,3 mmol H₂O₂/kJ_{UV}, 7,1±0,7 mmol H₂O₂/kJ_{UV}, respetivamente). Assim sendo, após a análise das respetivas taxas de mineralização (66 e 64% para os ensaios realizados a 20 e 30 °C respetivamente), do consumo de H₂O₂ (149 e 149 mM respetivamente), da remoção em compostos aromáticos (88 e 88%) e da quantidade de energia UV acumulada (37 e 23 kJ_{UV}/L) considerou-se que a temperatura de 30 °C

apresentava um compromisso equilibrado entre os vários parâmetros, tendo sido selecionada como a temperatura ótima do ensaio realizado. Os resultados obtidos são concordantes com os referenciados por Malato et al. (2009) que registraram um aumento de cerca de 5 vezes na cinética da reação através do aumento da temperatura de 20 para 50 °C. Sendo também referido que o aumento de temperatura provoca um aumento de consumo de H_2O_2 para se atingir o mesmo nível de mineralização, diminuindo consequentemente a eficiência global do processo.

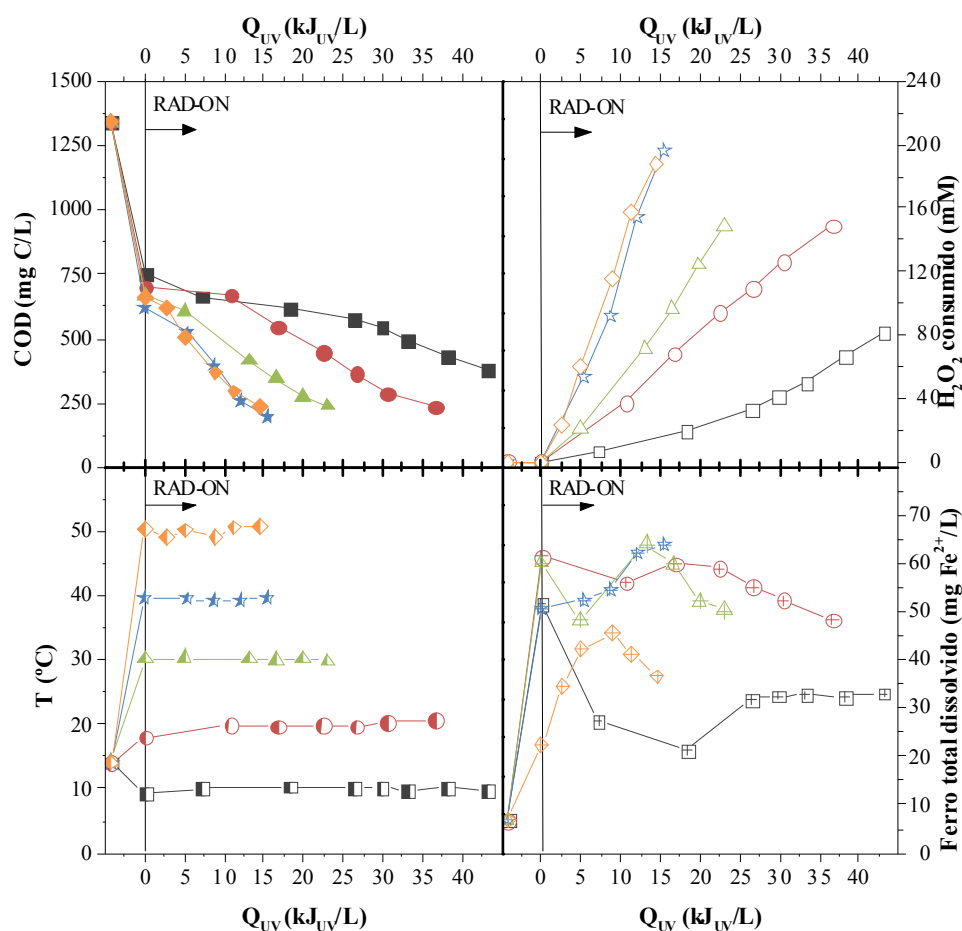


Figura 5.7 Evolução do COD, H_2O_2 consumido, temperatura e concentração de ferro total dissolvido ($FeSO_4$) durante a reacção de foto-Fenton para diferentes valores de temperatura. Condições de operação: pH = 2,8 (H_2SO_4); $[Fe^{2+}] = 60$ mg/L; $I = 40$ W/m²; Símbolos fechados – COD; Símbolos abertos – H_2O_2 consumido; Símbolos semipreenchidos – Temperatura; Símbolos cruzados – Ferro total dissolvido; (■, □, ▣, ▤) – T = 10°C; (●, ○, ◐, ◑) – T = 20°C; (▲, △, ◐, ◑) – T = 30°C; (★, ☆, ★, ☆) – T = 40°C; (◆, ◇, ◆, ◇) – T = 50°C.

5.6 Avaliação do tipo de ácido

Na escolha do tipo de ácido que possibilitasse a otimização da reação, procedeu-se à acidificação do lixiviado com H_2SO_4 , $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ e HCl . Verificou-se num período inicial (Figura 5.8) uma redução de COD, após a adição do ácido para correção do pH, devido à precipitação da matéria orgânica. No processo de acidificação registaram-se valores de remoção de matéria orgânica de aproximadamente 50% para as três combinações utilizadas.

Após a acidificação pode-se observar um período de indução (latência) nos ensaios realizados, em que os compostos menos oxidáveis são convertidos em compostos mais oxidáveis mas sem significativa libertação de CO_2 (Vilar et al., 2011a). Nesse período a reação inicial é muito lenta até aproximadamente $10 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ nos ensaios realizados com $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ e HCl , e até aos $5 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ relativamente ao ensaio realizado com H_2SO_4 .

Na análise do perfil de degradação do COD verifica-se nos ensaios com a utilização de $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ e HCl que o decaimento dos valores de COD é mais lento comparativamente ao ensaio efetuado com H_2SO_4 , o que se constata através das cinéticas e velocidades (Tabela 5.5) para os ensaios realizados com H_2SO_4 , $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ e HCl . A cinética e velocidade de reação do ensaio com H_2SO_4 é superior praticamente por um fator de 2 relativamente aos ensaios realizados com $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ e HCl . O consumo do H_2O_2 demonstra uma correlação linear com a energia UV acumulada por unidade de volume de efluente durante o segundo período da reação. As constantes cinéticas obtidas para o consumo de H_2O_2 apresentam-se na Tabela 5.5.

Na Figura 5.8 observa-se a evolução da concentração de ferro dissolvido nas três experiências realizadas e verifica-se nos ensaios realizados com $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ e HCl uma menor concentração de ferro dissolvido provavelmente devido à complexação com alguns compostos orgânicos. Já no ensaio efetuado com H_2SO_4 a concentração de ferro dissolvido é superior apresentando um ligeiro decaimento no final da reação devido à

complexação do ferro com produtos finais, normalmente grupos carboxílicos de baixo peso molecular (Vilar et al., 2011a).

Tabela 5.5 Valores obtidos nos ensaios realizados com diferentes tipos de ácido.

Tipo de ácido	H ₂ SO ₄	HCl + H ₂ SO ₄	HCl
k (L/kJ _{UV})	0,052±0,005	0,028±0,004	0,027±0,004
r ₀ (mg/kJ _{UV})	32±3	16±2	18±1
k _{H₂O₂} mmol (H ₂ O ₂ /kJ _{UV})	7,1±0,7	3,7±0,2	4,7±0,3
H ₂ O ₂ consumido (mM)	149	108	99
Remoção de compostos aromáticos (%, UV 254)	88	89	91
Remoção de matéria orgânica durante a acidificação (%) ⁽¹⁾	53	51	50
Mineralização (%) ⁽²⁾	64	48	41
Remoção de matéria orgânica total (%) ⁽³⁾	83	75	71
Q _{UV} (kJ/L)	23	32	27
COD final (mg/L)	237	355	417

Os resultados obtidos nos ensaios em que se procedeu à acidificação com HCl + H₂SO₄ e HCl confirmam os estudos efetuados por Sirtori et al. (2009). A justificação está relacionada com a formação de espécies menos reativas como átomos de cloro (Cl[•]) e radicais aniónicos de dicloro (Cl₂^{•-}) após reações com o Cl⁻ e com a formação de clorocomplexos de Fe(III). Estas espécies, Cl[•] e Cl₂^{•-} apesar de serem consideradas oxidantes fortes possuem um poder oxidante inferior comparativamente aos radicais OH[•].

Relativamente ao ensaio efetuado com H₂SO₄ e segundo o estudo realizado por Zapata et al. (2009a) a presença de sulfatos não afeta significativamente o consumo de H₂O₂ necessário à degradação dos compostos analisados. É também referido que os radicais de sulfatos são as espécies oxidantes predominantes na presença de elevadas concentrações de sulfatos e como são espécies oxidantes fortes também contribuem para a degradação dos compostos orgânicos, no entanto verifica-se uma diminuição na taxa de mineralização na presença de concentrações elevadas de SO₄²⁻ devido à complexação do Fe(III) pelos iões sulfato.

Esses sulfato-complexos não reagem com os radicais OH^\bullet e consequentemente a taxa de mineralização é mais baixa devido à diminuição da concentração de ferro ativo em solução. Verificou-se contudo que a utilização de H_2SO_4 na acidificação do lixiviado possibilitou a obtenção de melhores taxas de mineralização (64%) face aos 48 e 41% registados com $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ e HCl respetivamente, no entanto os problemas associados às concentrações demasiado elevadas de sulfatos estão também relacionados com os Valores Limite de Emissão (VLE) legislados (Anexo VIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto), constituindo um dos parâmetros que deverá ser analisado.

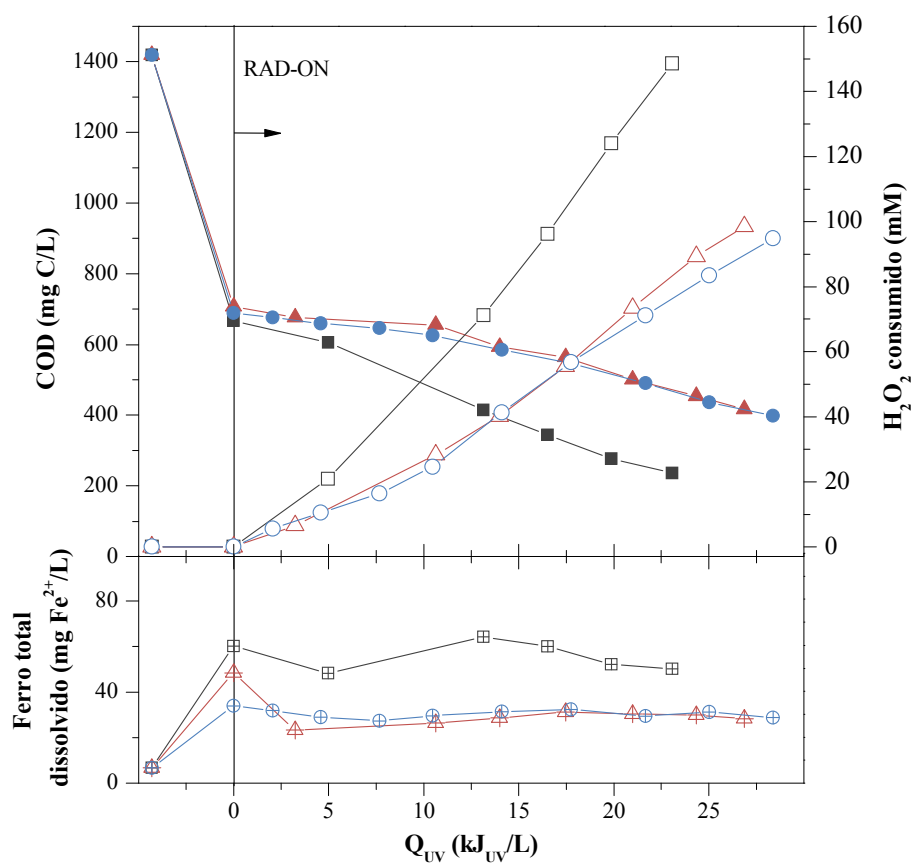


Figura 5.8 Evolução do COD, H_2O_2 consumido e concentração de ferro total dissolvido (FeSO_4) durante a reacção de foto-Fenton para diferentes tipos de ácido. Condições de operação: $\text{pH} = 2,8$; $T = 30^\circ\text{C}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg/L}$; $I = 40 \text{ W/m}^2$; Símbolos fechados – COD; Símbolos abertos – H_2O_2 consumido; Símbolos cruzados – Ferro total dissolvido; (■, □, ▣) – H_2SO_4 ; (▲, △, ▴) – HCl ; (●, ○, ⊕) – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$.

5.7 Determinação da influência da intensidade da radiação

Na avaliação da influência da intensidade da reação procedeu-se a um conjunto de ensaios nos quais se utilizaram intensidades de radiação de 20, 40 e 60 W/m². Na Figura 5.9 verifica-se para as diferentes intensidades uma diminuição do COD devido à acidificação e um período de indução (latência) após a acidificação até aproximadamente 5 kJ_{UV}/L. Após esse período, na segunda parte da curva de degradação do COD, constata-se que o decaimento dos valores de COD em função da quantidade de energia UV acumulada por unidade de volume de efluente, nos ensaios realizados com intensidades (I) de 20, 40 e 60 W/m² evidenciam uma diminuição dos valores das cinéticas e velocidades da reação, em função da energia acumulada, com o aumento da intensidade da radiação (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 Valores obtidos nos ensaios realizados com diferentes intensidades.

Intensidade (W/m ²)	20	40	60
k (L/kJ _{UV})	0,065±0,007	0,052±0,005	0,029±0,002
r ₀ (mg/kJ _{UV})	41±4	32±3	18±1
k _{H2O2} mmol (H ₂ O ₂ /kJ _{UV})	10±1	7,1±0,7	3,9±0,4
H ₂ O ₂ consumido (mM)	146	149	121
Remoção de compostos aromáticos (%, UV 254)	91	88	90
Remoção de matéria orgânica durante a acidificação (%) ⁽¹⁾	52	53	48
Mineralização (%) ⁽²⁾	51	64	59
Remoção de matéria orgânica total (%) ⁽³⁾	77	83	79
Q _{UV} (kJ/L)	19	23	36
COD final (mg/L)	332	237	303

Na análise da curva de degradação do COD (Figura 5.9) em função do tempo de irradiação verifica-se que para valores de intensidade mais reduzida (I=20 W/m²) é necessário um tempo de irradiação mais elevado, no entanto o aumento do valor de intensidade (I=60 W/m²) não provoca uma redução do tempo de irradiação. Os resultados obtidos no ensaio realizado com uma intensidade de 60 W/m² evidenciam uma redução da eficiência fotónica, essa redução segundo Malato et al. (2009) ocorre

para valores superiores a 50 W/m^2 . Estudos efetuados por Galvez & Rodriguez (2003) e Malato et al. (2009) mostram que a velocidade da reação é proporcional à intensidade da radiação numa fase inicial, com o aumento de intensidade a velocidade da reação assume uma proporcionalidade de $\frac{1}{2}$ em relação à intensidade, posteriormente essa velocidade com o aumento de intensidade torna-se independente do fluxo de fótons.

Relativamente ao consumo de H_2O_2 este demonstra uma correlação linear com a energia UV acumulada por unidade de volume de efluente durante o segundo período da reação. Nesse período as constantes cinéticas obtidas para o consumo de H_2O_2 presentes na Tabela 5.6, apresentam um aumento da eficiência de oxidação com o acréscimo de intensidade.

Na evolução da concentração de ferro dissolvido (Figura 5.9) verifica-se no ensaio realizado com intensidade de 40 W/m^2 uma concentração de ferro dissolvido relativamente constante evidenciando um ligeiro decaimento na fase final, nos ensaios realizados com 20 e 60 W/m^2 esse decaimento verifica-se imediatamente após a fase inicial devido à complexação do ferro com alguns compostos orgânicos (Vilar et al., 2011a).

Na análise das respetivas taxas de mineralização (51, 64 e 59% para os ensaios realizados a 20 , 40 e 60 W/m^2 respetivamente), do consumo de H_2O_2 (146, 149 e 121 mM respetivamente), da remoção em compostos aromáticos (91, 88 e 90%) e da quantidade de energia UV acumulada (19 , 23 e $36 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$) constatou-se que o aumento de intensidade para 60 W/m^2 não apresentou benefícios à reação, a redução da intensidade para 20 W/m^2 apresenta vantagens em alguns dos parâmetros no entanto os valores de mineralização obtidos são insuficientes face aos objetivos de garantir a biodegradabilidade dos lixiviados, como tal a intensidade que permite atingir esses objetivos e que apresenta simultaneamente um excelente desempenho nos vários parâmetros é a intensidade de 40 W/m^2 .

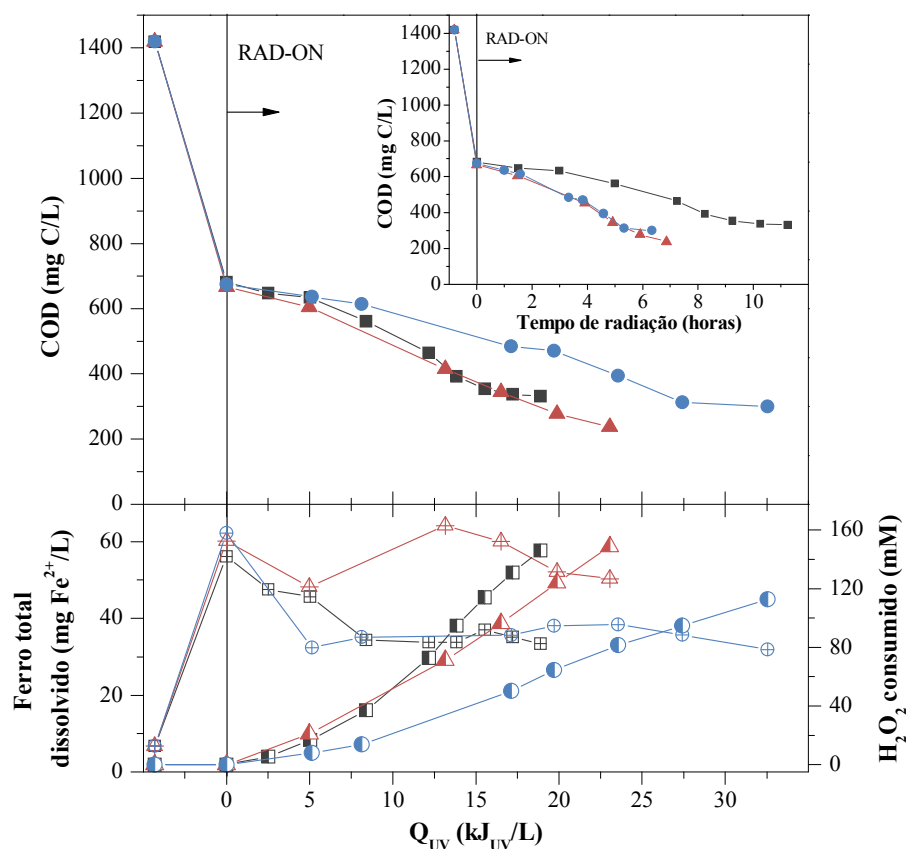


Figura 5.9 Evolução do COD, concentração de ferro total dissolvido (FeSO_4) e H_2O_2 consumido durante a reação de foto-Fenton para diferentes valores de intensidade de radiação. Condições de operação: pH = 2,8 (H_2SO_4); T = 30°C; $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg/L}$; Símbolos fechados – COD; Símbolos cruzados – Ferro total dissolvido; Símbolos semipreenchidos – H_2O_2 consumido; (■, ▣, ▤) – $I = 20 \text{ W/m}^2$; (▲, ▴, ▸) – $I = 40 \text{ W/m}^2$; (●, ◐, ◑) – $I = 60 \text{ W/m}^2$.

5.8 Determinação da influência do oxalato de Potássio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

Foram desenvolvidos ensaios com a utilização de oxalato de potássio para avaliar a sua influência na reação. Os ensaios foram efetuados com FeSO_4 , $\text{FeSO}_4 + 900 \text{ mg}$ de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e $\text{FeCl}_3 + 600 \text{ mg}$ de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Na análise dos resultados obtidos no âmbito dos ensaios verifica-se (Figura 5.10) num período inicial, à semelhança das experiências anteriormente realizadas, uma diminuição acentuada do COD devido à acidificação. Nos ensaios realizados com $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ regista-se um aumento

do COD provocado pela adição do $K_2C_2O_4$, sendo mais evidente no ensaio com concentração mais elevada de $K_2C_2O_4$ ($FeSO_4 + K_2C_2O_4$), a adição do oxalato é considerada desvantajosa devido ao aumento de C no sistema, embora haja completa conversão do oxalato em CO_2 (Nogueira, et al., 2007). Observa-se no ensaio realizado com $FeSO_4$ um período de indução (latência) após a acidificação, em que a reação inicial é muito lenta até aproximadamente $5 \text{ kJ}_{UV}/L$.

A segunda parte da curva de degradação do COD evidenciou o melhor desempenho obtido através do ensaio realizado com $FeCl_3 + K_2C_2O_4$ como se pode verificar através dos valores das cinéticas e velocidades da reação (Tabela 5.7).

Tabela 5.7 Valores obtidos nos ensaios realizados com diferentes concentrações de oxalato de potássio.

Sal de ferro	$FeSO_4$	$FeSO_4 + K_2C_2O_4$	$FeCl_3 + K_2C_2O_4$
$k \text{ (L/kJ}_{UV})$	$0,052 \pm 0,005$	$0,043 \pm 0,004$	$0,061 \pm 0,005$
$r_0 \text{ (mg/kJ}_{UV})$	32 ± 3	29 ± 3	42 ± 4
$k_{H_2O_2} \text{ mmol (H}_2\text{O}_2/\text{kJ}_{UV})$	$7,1 \pm 0,7$	$4,8 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,5$
H_2O_2 consumido (mM)	149	132	148
Remoção de compostos aromáticos (%, UV 254)	88	86	92
Remoção de matéria orgânica durante a acidificação (%) ⁽¹⁾	53	45	48
Mineralização (%) ⁽²⁾	64	55	65
Remoção de matéria orgânica total (%) ⁽³⁾	83	75	82
$Q_{UV} \text{ (kJ/L)}$	23	27	27
COD final (mg/L)	237	354	255

O comportamento do ensaio realizado com $FeCl_3 + K_2C_2O_4$ poderá ser resultado do aumento da eficiência de absorção da irradiação devido ao acréscimo da banda de absorção na região do visível através do $K_2C_2O_4$, aumentando consequentemente o rendimento quântico de geração de Fe^{2+} , e a presença de ferrioxalato suprime a absorção de irradiação UV-Vis pelos intermediários formados durante a degradação de alguns compostos aromáticos (Kim & Vogelpohl, 1998; Nogueira, et al., 2007).

No ensaio realizado com $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ não se verificaram vantagens pela adição de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ possivelmente devido à concentração excessiva (900 mg $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{L}$). A concentração de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ utilizada no ensaio com $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ resulta do estudo efetuado por Prato-Garcia et al. (2009) no tratamento de efluentes com compostos sintéticos fenólicos no qual procedeu à otimização das condições operacionais (rácio oxalato/ Fe^{3+} /fenol, rácio H_2O_2 /fenol) que garantia a melhor eficiência de remoção de fenol e CQO. No âmbito desse estudo constatou-se que com uma concentração de fenol de 500 mg/L presente, um rácio oxalato/ $\text{Fe}^{3+} = 15$, a $\text{pH} = 3,0$ após cerca de 1 hora de reação correspondentes a uma energia UV acumulada por unidade de volume de efluente de cerca de 800 $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ se obtinha uma eficiência de remoção da CQO superior a 98% (Prato-Garcia, et al., 2009). É importante realçar que o estudo mencionado não incidiu sobre lixiviados que constituíram a base de estudo da presente dissertação, no entanto o estudo de Prato-Garcia et al. (2009) constituiu uma base na primeira abordagem aos ensaios efetuados.

O consumo do H_2O_2 nos ensaios efetuados demonstra uma correlação linear com a energia UV acumulada por unidade de volume de efluente durante o segundo período da reação ($k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 7,1 \pm 0,7$ mmol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{kJ}_{\text{UV}}$, $4,8 \pm 0,3$ mmol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{kJ}_{\text{UV}}$, $6,8 \pm 0,5$ mmol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{kJ}_{\text{UV}}$, respetivamente para FeSO_4 , $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Destaca-se a maior eficiência de oxidação no ensaio realizado com $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ face ao ensaio efetuado com FeSO_4 enquanto a menor eficiência se verificou no ensaio com $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Na Figura 5.10 observa-se a evolução da concentração de ferro dissolvido nas três experiências realizadas e verifica-se no ensaio realizado com $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ que numa fase inicial o oxalato não estava dissolvido (o COD só aumentou após o início da reação), o oxalato só se dissolveu após o início da reação, devido à passagem de ferro II a ferro III. Nos ensaios efetuados com FeSO_4 e $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a concentração de ferro dissolvido é relativamente constante, verificando-se nos ensaios com FeSO_4 e $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ um decaimento no final da reação devido à complexação do ferro com produtos finais, normalmente grupos carboxílicos de baixo peso molecular, no ensaio realizado

com $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ o maior decaimento poderá estar relacionado com a formação de cloro-complexos de Fe(III) .

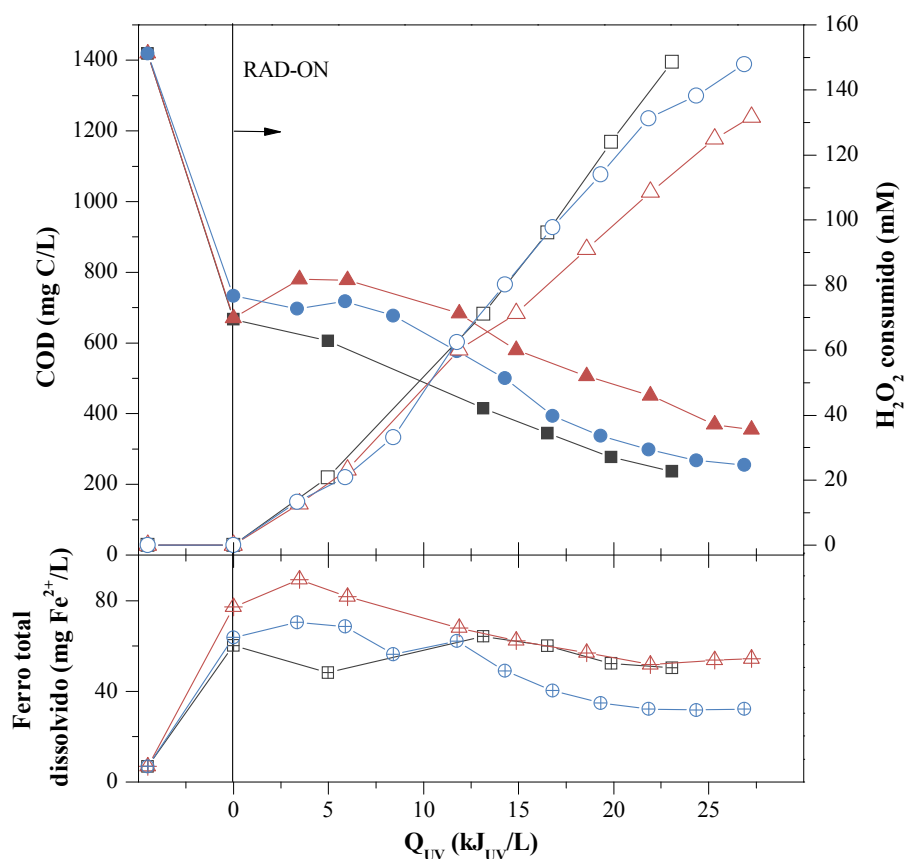


Figura 5.10 Evolução do COD, H_2O_2 consumido e concentração de ferro total dissolvido durante a reacção de foto-Fenton para diferentes combinações de sal ferro e oxalato. Condições de operação: pH = 2,8 (H_2SO_4); $T = 30^\circ\text{C}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg/L}$; $I = 40 \text{ W/m}^2$; Símbolos fechados – COD; Símbolos abertos – H_2O_2 consumido; Símbolos cruzados – Ferro total dissolvido; (■, □, ▢) – FeSO_4 ; (▲, △, ▴) – $\text{FeSO}_4 + 900 \text{ mg K}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{L}$; (●, ◐, ◑) – $\text{FeCl}_3 + 600 \text{ mg K}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{L}$.

Os resultados obtidos nos ensaios confirmam o estudo efetuado por Kim & Vogelpohl (1998) em que foi utilizado o processo foto-Fenton utilizando as combinações de $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$ e $\text{Fe(III)oxalato}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$ para degradar os compostos recalcitrantes presentes nos lixiviados e no qual ambas as combinações obtiveram eficiências de remoção da CQO de 80%, estes valores comprovam a ausência de

aumentos significativos nas eficiências de remoção de COT nos ensaios realizados com $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ face aos realizados com FeSO_4 .

Constatou-se que o ensaio realizado com $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ apresenta cinéticas e velocidades da reação mais favoráveis e maior eficiência de oxidação. A eficiência de mineralização e consumo de H_2O_2 são muito similares face ao ensaio realizado com FeSO_4 . No entanto, o ensaio realizado com FeSO_4 requer menor quantidade de energia UV acumulada e apresenta um valor de COD final mais reduzido aumentando consequentemente a biodegradabilidade dos lixiviados, possibilitando que após o tratamento biológico este cumpra os VLE definidos na legislação. Na conjugação de todos estes fatores pode-se definir o ensaio realizado com FeSO_4 como o que possibilita a otimização da reação, contudo face aos resultados obtidos no ensaio com $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ não se pode excluir a hipótese de realizar a otimização da reação com os reagentes referidos.

6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHO FUTURO

6.1 Conclusões

Os lixiviados gerados durante o processo de decomposição e percolação das águas pluviais através da massa de resíduos apresentam elevadas concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos que devido à sua reduzida biodegradabilidade envolvem a necessidade de tecnologias alternativas para remover eficientemente as cargas orgânicas presentes nesses efluentes.

Nesse sentido, procedeu-se à investigação da utilização de Processos de Oxidação Avançados como um pré-tratamento para alcançar a biodegradabilidade dos poluentes recalcitrantes presentes no lixiviado e otimizou-se os parâmetros operacionais envolvidos na reação de foto-Fenton, utilizando para tal um simulador de radiação solar.

No decorrer do presente estudo constatou-se que as taxas de mineralização mais elevadas se registaram aquando da utilização de H_2SO_4 no processo de acidificação, obtendo-se como concentração inicial ótima de ferro, para o tratamento do lixiviado investigado, o valor de $60 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{L}$, o pH de 2,8, a temperatura de 30°C e a intensidade da radiação de 40 W/m^2 , utilizando como sal de ferro FeSO_4 . O comportamento cinético da reação evidenciou num período inicial uma diminuição acentuada do COD devido à acidificação, ocorrendo a precipitação da matéria orgânica, no qual se registaram valores de 53% com H_2SO_4 . Registou-se um período de indução após a acidificação, em que a reação inicial evidenciou um comportamento muito lento até aproximadamente $5 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$. A segunda parte da curva de degradação do COD evidenciou uma cinética de pseudo 1ª ordem (k) = $0,052 \pm 0,005 \text{ L/kJ}_{\text{UV}}$ e (r_0) = $32 \pm 3 \text{ mg/kJ}_{\text{UV}}$, com uma taxa de consumo de H_2O_2 de $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 7,1 \pm 0,7 \text{ mmol H}_2\text{O}_2/\text{kJ}_{\text{UV}}$. Obteve-se uma mineralização de 64% ($\text{COD}_{\text{Final}} = 237 \text{ mg/L}$), consumindo-se 149 mM de H_2O_2 , registando-se uma redução em compostos aromáticos de 88%, após $23 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$.

Conclui-se, assim, que a utilização do processo foto-Fenton possibilitou uma redução significativa dos poluentes recalcitrantes presentes no lixiviado. A investigação desenvolvida também permitiu uma melhor compreensão dos parâmetros envolvidos na reação constituindo assim uma solução capaz de aumentar a eficiência na degradação de lixiviados provenientes de aterros estabilizados que apresentam compostos recalcitrantes.

6.2 Propostas para trabalho futuro

Os Processos Oxidativos Avançados são um desafio face à sua complexidade. Com esta investigação foi possível compreender melhor os parâmetros que os influenciam e como os podemos otimizar, contudo investigações adicionais são necessárias para melhor compreensão e otimização. Por esses motivos sugere-se mais estudos experimentais com outro sal de ferro e a otimização do tratamento biológico a aplicar ao lixiviado após o tratamento com foto-Fenton, verificando o cumprimento dos valores limites de emissão impostos pela legislação Portuguesa.

BIBLIOGRAFIA

Al-Momani, F., 2003. *Combination of photo-oxidation processes with biological treatment.*, Barcelona: Universidade de Barcelona.

Alves, M. & Oliveira, R., 2003. <http://www.cvresiduos.pt/conteudo/boletins/artigos/anr02.pdf>. [Online]
[Acedido em 15 Maio 2011].

Amokrane, A., Comel, C. & Veron, J., 1997. Landfill leachates pretreatment by a coagulation-flocculation. *Wat. Res.*, Volume 31, pp. 2775-2782.

APA, 2011. *Resíduos Urbanos em 2010*, s.l.: Agência Portuguesa do Ambiente.

APA, 2012. *Agência Portuguesa do Ambiente*. [Online]
Available at: <http://sniamb.apambiente.pt/webatlas/index.html>
[Acedido em 1 Abril 2012].

Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, J. & Soria, J., 2006. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Volume 7, pp. 127-144.

Azbar, N., Yonar, T. & Kestioglu, K., 2004. Comparasion of various advanced oxidation processes. *Chemosphere*, Volume 55, pp. 35-43.

Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Ulmanu, M., Anger, I. & Marañón, E., 2010. Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate. *Waste Management*, Volume 30, pp. 228-335.

Christensen, T., Kjeldsen, P., Bjerg, P., Jensen, D., Christensen, J., Baun, A., Albrechtsen, H. & Heron, G., 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, Volume 16, pp. 659-718.

Decreto-Lei n.º 178 (2006) Diário da República, 1ª série - N.º171 - 5 de Setembro de 2006. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Rural.

Decreto-Lei n.º 183 (2009) Diário da República - 1.ª série- N.º153 - 10 de Agosto de 2009. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Decreto-Lei n.º 236 (1998) Diário da República - I Série-A-N.º176 - 1 de Agosto de 1998. Ministério do Ambiente.

Decreto-Lei n.º 73 (2011) Diário da República - 1.ª série- N.º 116 - 17 de Junho de 2011. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.

Deng, Y., 2007. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 146, pp. 334-340.

Duarte, E., Xavier, T., Souza, D., Miranda, J. & Machado, A., 2005. Construção e estudos de performance de um reactor fotoquímico tipo CPC (Compound Parabolic Concentrator). *Quim. Nova*, Volume 28, pp. 921-926.

Eaton, A., Clesceri, L. & Greenberg, A., 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, s.l.: APHA, AWWA, WEF.

EEA, 2012. *European Environment Agency*. [Online] Available at: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/percentage-of-municipal->

waste-landfilled

[Acedido em 4 Março 2012].

ERSAR, 2011. *Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal (2010)*, s.l.: Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos.

EUROSTAT, 2012. *EUROSTAT*. [Online] Available at: http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_wasgen&lang=en [Acedido em 11 Março 2012].

Folin, O. & Ciocalteu, V., 1927. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. *Journal of Biology and Chemistry*, Volume 73, pp. 627-650.

Foo, K. & Hameed, B., 2009. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 171, pp. 54-60.

Galvez, J. & Rodriguez, S., 2003. *Solar Detoxification*, s.l.: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.

García-Montaña, J., Torrades, F., García-Hortal, J., Domènech X. & Peral, J., 2006. Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials B*, Volume 134, pp. 220-229.

Gernjak, W., 2006. *Solar photo-Fenton Treatment of EU priority Substances - Process parameters and control strategies*, Wien: Universität für Bodenkultur.

Gernjak, W., Fuerhacker, M., Fernández-Ibañez, P., Blanco, J. & Malato, S., 2006. Solar photo-Fenton treatment—Process parameters and process control. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 64, pp. 121-130.

Ghaly, M., Härtel, G., Mayer, R. & Haseneder, R., 2001. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, Volume 21, pp. 41-47.

Gulkaya, I., Surucu, G. & Dilek, F., 2006. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials B*, Volume 136, pp. 763-769.

Hermosilla, D., Cortijo, M. & Huang, C., 2009. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of the Total Environment*, Volume 407, pp. 3473-3481.

Kettunen, R., Hoilijoki, T. & Rintala, J., 1996. Anaerobic and sequential anaerobic-aerobic treatments of municipal landfill leachate at low temperatures. *Bioresource Technology*, Volume 58, pp. 31-40.

Kim, S.-M. & Vogelpohl, A., 1998. Degradation of organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. *Chem. Eng. Technol.*, Volume 21.

Kositzki, M., Antoniadis, A., Poulios, I., Kiridis, I. & Malato, S., 2004. Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents. *Solar Energy* 77, p. 591 – 600..

Kurniawan, T., Lo, W. & Chan, G., 2006. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, Volume B129, pp. 80-100.

Lema, J., Mendez, R. & Blazquez, R., 1988. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. *Water, Air, and Soil Pollution*, Volume 40, pp. 223-250.

Levy, J. & Cabeças, A., 2006. *Resíduos Sólidos Urbanos - Princípios e Processos*. s.l.:AEPSA-Associação das Empresas Portuguesas para o Sector do Ambiente.

Levy, J. & Santana, C., 2004. *Ecoservicos*. [Online] Available at: http://www.ecoservicos.pt/index_htm_files/Funcion_estacoes_aguas_lixiviantes.pdf [Acedido em 21 Março 2012].

Li, W., Zhou, Q. & Hua, T., 2010. Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review. *International Journal of Chemical Engineering*.

Malato, S., Blanco, J., Alarcón, D., Maldonado, M., Fernández-Ibañez, P., & Gernjak, W., 2007. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, Volume 122, pp. 137-149.

Malato, S., Fernández-Ibañez, P., Maldonado, M. & Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, Volume 147, pp. 1-59.

Martínez, N., Fernández, J., Segura, F. & Ferrer, A., 2003. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials B*, Volume 101, pp. 315-322.

Martinho, G., Santana, F., Santos, J., Brandão, A. & Santos, I., 2008. *Gestão e tratamento de lixiviados produzidos em aterros sanitários de resíduos urbanos*, Lisboa: Instituto Regulador de Águas e Resíduos; Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Meeroff, D., Bloetscher, F., Reddy, D., Gasnier, F., Jain, S., McBarnette, A. & Hamaguchi, H., 2012. Application of photochemical technologies for treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*.

meteonorm, 2011. *meteonorm*. [Online] Available at: <http://meteonorm.com/download/maps/>
[Acedido em 1 Abril 2012].

Morais, J. & Zamora, P., 2005. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, Volume B123, pp. 181-186.

Munõz, I., Peral, J., Ayllón, J., Malato, S., Passarinho, P. & Domènech, X., 2006. Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic-biological process for wastewater treatment. *Water Research*, Volume 40, pp. 3533-3540.

Nogueira, R., Oliveira, M. & Paterlini, W., 2005. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadato. *Talanta*, Volume 66, pp. 86-91.

Nogueira, R., Trovó, A., Silva, R. & Oliveira, M., 2007. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quim. Nova*, Volume 30, pp. 400-408.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J., Gernjak, W., Maldonado, M., Pérez-Estrada, L. & Pulgarín, C., 2007. A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale. *Catalysis Today*, Volume 122, pp. 150-159.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J., Maldonado, M. & Gassó, R., 2007. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs–biological coupled system. *Catalysis Today*, Volume 129, pp. 69-78.

Ortiz, I., 2006. *Life Cycle Assessment as a Tool for Green Chemistry: Application to Different Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, Barcelona: Universidade Autònoma de Barcelona.

Pignatello, J., Liu, D. & Huston, P., 1999. Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction. *Environmental Science & Technology*, Volume 33, pp. 1832-1839.

Portaria n.º 187 (2007) Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Prato-Garcia, D., Vasquez-Medrano, R. & Hernandez-Esparza, M., 2009. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. *Solar Energy*, Volume 83, pp. 306-315.

Primo, O., Rivero, M. & Ortiz, I., 2008. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 153, pp. 834-842.

Read, A., Phillips, P. & Robinson, G., 1997. Landfill as a future waste management option in England: the view of landfill operators. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 20, pp. 183-205.

Renou, S., Givaudan, J., Poulain, S., Dirassouyan, F. & Moulin, P., 2008. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 150, pp. 468-493.

Ribeiro, A., Castro, F., Macedo, M. & Carvalho, J., 2011. Waste Management in Portugal and Europe - An Overview of the Past, Present and Future. *Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities*.

Rizzo, L., 2011. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water research*, pp. 4311-4340.

Rocha, E., Vilar, V., Fonseca, A., Saraiva, I. & Boaventura, R., 2011. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. *Solar Energy*, Volume 85, pp. 46-56.

Rodríguez, M., Malato, S., Pulagarin, C., Contreras, S., Curcó, D., Giménez, J. & Esplugas, S., 2005. Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Solar Energy*, Volume 79, pp. 360-368.

Rodríguez, S., Gálvez, J., Rubio, M., Ibáñez, P., Padilla, D., Pereira, M., Mendes, J. & Oliveira, J., 2004. Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, Volume 77, pp. 513-524.

Russo, M., 2005. *Avaliação dos processos de transformação de resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário*, Braga, Portugal: Universidade do Minho.

Sagawe, G., Lehnard, A., Lüber, M. & Bahnemann, D., 2001. The Insulated Solar Fenton Hybrid Process: Fundamental Investigations. *Helvetica Chimica Acta*, Volume 84.

Santos, M., 2010. *Contribuição para o estudo da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos*, Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.

Schroeder, P., Aziz, N., Lloyd, C. & Zappi, P., 1994. [Online] Available at: <http://el.erdc.usace.army.mil/elmodels/pdf/help3use.pdf> [Acedido em 24 Março 2012].

Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A. & Malato, S., 2009. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Research*, Volume 43, pp. 661-668.

Tchobanoglous, G., Burton, F. & Stensel, H., 2003. Advanced Wastewater Treatment . In: M. & Eddy, ed. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. New York, USA: McGraw-Hill, pp. 1035-1205.

Tchobanoglous, G., Burton, F. & Stensel, H., 2003. Chemical Unit Processes. In: M. & Eddy, ed. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. New York, USA: McGraw-Hill, pp. 475-540.

Tchobanoglous, G., Theisen, H. & Vigil, S., 1993. *Integrated Solid Waste Management-Engineering Principles and Management Issues*. s.l.:McGraw-Hill, Inc..

Torrades, F., García-Montaña, J., García-Hortal, J., Domènech, X. & Peral, J., 2004. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Solar Energy*, Volume 77, pp. 573-581.

Umar, M., Aziz, H. & Yusoff, M., 2010. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*, Volume 30, pp. 2113-2121.

Vilar, V., Capelo, S., Silva, T. & Boaventura, R., 2011a. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. *Catalysis Today*, Volume 161, pp. 228-234.

Vilar, V., Rocha, E., Mota, F., Fonseca, A., Saraiva, I. & Boaventura, R., 2011b. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. *Water Research*, Volume 45, pp. 2647-2658.

Will, I., Moraes, J., Teixeira, A., Guardani, R. & Nascimento, C., 2004. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology*, Volume 34, pp. 51-57.

Wiszniewski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K. & Weber, J., 2006. Landfill leachate treatment methods: A review. *Environ Chem Lett*, pp. 51-61.

Zapata, A., Oller, I., Bizani, E., Sánchez-Pérez, J., Maldonado, M. & Malato, S., 2009a. Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catalysis Today*, Volume 144, pp. 94-99.

Zapata, A., Velegraki, T., Sánchez-Pérez, J., Mantzavinos, D., Maldonado, M. & Malato, S., 2009b. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 88, pp. 448-454.

Zhang, H., Choi, H. & Huang, C., 2005. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, Volume B125, pp. 166-174.

ANEXOS

Tabela A1 Resultados obtidos no processo de acidificação e neutralização

Ácido	Etapa	t ensaio (°C)	pH	CT (mg/l)	CI (mg/l)	COD (mg/L)	SST (mg/l)
	S/Tratamento	16,9	8,04	3628	2439	1189	485,0
H ₂ SO ₄	Após Acidificação	10	2,80	854,3	51,13	803,1	1370
		20	2,80	865,0	60,23	804,8	1200
		30	2,80	801,3	22,10	779,2	1800
		40	2,80	786,5	4,850	781,7	1140
		50	2,80	803,3	24,65	778,6	1210
	Após Neutralização	10	7,00	1377	152,03	1225	-
		20	7,00	1213	25,88	1187	-
		30	7,00	1263	58,50	1204	-
		40	7,00	1185	19,20	1165	-
		50	7,00	1324	60,53	1263	-
HCl	Após Acidificação	20	2,80	861,5	60,08	801,4	1310
	Após Neutralização	20	7,00	1298	182,75	1115	2180
HCl+H ₂ SO ₄	Após Acidificação	20	2,80	770,7	39,73	731,0	1280
	Após Neutralização	20	7,00	1199	68,35	1131	2130

Tabela A2 Condições operacionais dos ensaios e constantes cinéticas obtidas

Grupo	Sal de Ferro	Ácido	I (W/m ²)	T (°C)	pH	Fe (mg/L)	Ensaio	Constantes cinéticas					
								Degradação COD			Consumo H ₂ O ₂		Q _{UV} (kJ/L)
								k (L/kJ)	r ₀ (mg/kJ)	R ²	k (mmol/kJ)	R ²	
I	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	40	20	2,8	20	1	0,019 ± 0,002	14 ± 1	0,997	2,3 ± 0,1	0,999	> 14,6
						40	2	0,019 ± 0,002	14 ± 1	0,994	2,7 ± 0,1	0,999	> 11,5
						60	3	0,042 ± 0,004	28 ± 3	0,991	4,3 ± 0,3	0,996	> 10,6
						80	4	0,033 ± 0,003	19 ± 2	0,994	4,3 ± 0,5	0,992	> 15,7
						100	5	0,038 ± 0,002	25 ± 1	0,998	4,0 ± 0,2	0,998	> 7,0
II	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	40	20	2,0		8	-	-	-	1,0 ± 0,1	0,998	> 0
					2,4		6	0,021 ± 0,002	14 ± 1	0,995	2,7 ± 0,3	0,993	> 10,1
					2,8	60	3	0,042 ± 0,004	28 ± 3	0,991	4,3 ± 0,3	0,996	> 10,6
					3,2		11	0,019 ± 0,002	12 ± 1	0,993	3,5 ± 0,6	0,992	> 16,8
					3,6		9	0,006 ± 0,001	3,8 ± 0,8	0,99	1,6 ± 0,1	0,998	> 9,8
III	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	40	10			14	0,025 ± 0,003	15 ± 2	0,993	2,9 ± 0,2	0,998	> 26,4
				20			3	0,042 ± 0,004	28 ± 3	0,991	4,3 ± 0,3	0,996	> 10,6
				30	2,8	60	12	0,052 ± 0,005	32 ± 3	0,996	7,1 ± 0,7	0,995	> 5,0
				40			13	0,10 ± 0,02	53 ± 9	0,994	15 ± 3	0,991	> 5,4
				50			15	0,082 ± 0,005	51 ± 3	0,998	14 ± 2	0,993	> 2,7
IV	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	20				21	0,065 ± 0,007	41 ± 4	0,994	10 ± 1	0,993	6,7 - 15,5
			40	30	2,8	60	12	0,052 ± 0,005	32 ± 3	0,996	7,1 ± 0,7	0,995	> 5,0
			60				17	0,029 ± 0,002	18 ± 1	0,996	3,9 ± 0,4	0,993	> 8,1
V	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	40	30	2,8	60	12	0,052 ± 0,005	32 ± 3	0,996	7,1 ± 0,7	0,995	> 5,0
		HCl+ H ₂ SO ₄					18	0,028 ± 0,004	16 ± 2	0,991	3,7 ± 0,2	0,998	> 14,1
		HCl					19	0,027 ± 0,002	18 ± 1	0,996	4,7 ± 0,3	0,997	> 10,6
VI	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	40	30	2,8	60	12	0,052 ± 0,005	32 ± 3	0,996	7,1 ± 0,7	0,995	> 5,0
	FeSO ₄ + K ₂ C ₂ O ₄						20	0,043 ± 0,004	29 ± 3	0,993	4,8 ± 0,3	0,997	> 11,9
	FeCl ₃ + K ₂ C ₂ O ₄						24	0,061 ± 0,005	42 ± 4	0,991	6,8 ± 0,5	0,993	> 8,4

Tabela A3 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 20 mg/L a uma temperatura de 20 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,8.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
1.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
1.1	05-03-2012	11:00	-	2,84	21,0	1,17	15,96	0,000	0,00	755,8	10,60	745,2
1.2	07-03-2012	11:00	0,00	2,77	21,1	0,809	23,32	0,000	0,00	820,0	27,93	792,1
1.3	12-03-2012	11:45	2,52	2,74	22,0	0,663	22,95	336,7	5,50	790,0	26,33	763,7
1.4	12-03-2012	13:40	8,96	2,71	23,6	0,562	20,39	1085	14,3	883,5	17,03	866,5
1.5	12-03-2012	15:20	14,6	2,66	22,9	0,476	22,11	718,7	25,1	761,6	19,25	742,4
1.6	12-03-2012	17:20	21,3	2,64	21,9	0,355	23,20	188,5	40,7	576,4	16,09	560,3
1.7	13-03-2012	10:00	21,3	2,77	18,8	0,274	25,79	1,224	40,7	686,3	9,480	676,8
1.8	13-03-2012	11:39	26,8	2,77	20,5	0,241	23,23	161,6	53,6	622,6	23,49	599,1
1.9	13-03-2012	13:42	33,7	2,80	21,7	0,205	21,14	746,8	71,8	546,1	23,98	522,1
1.10	13-03-2012	17:30	46,5	2,84	20,0	0,140	16,19	286,5	98,7	425,5	12,53	413,0

Tabela A4 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 40 mg/L a uma temperatura de 20 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,8.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
2.1	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
2.0	05-03-2012	11:00	-	2,84	21,0	1,17	15,96	0,000	0,00	755,8	10,60	745,2
2.2	14-03-2012	10:20	0,00	2,75	16,4	0,719	42,52	0,000	0,00	773,8	31,90	741,9
2.3	14-03-2012	11:45	4,76	2,65	22,5	0,549	32,33	372,2	6,68	789,3	36,18	753,1
2.4	14-03-2012	13:45	11,5	2,66	22,6	0,457	31,43	437,1	26,0	789,8	32,40	757,4
2.5	14-03-2012	17:10	23,0	2,65	21,5	0,259	35,96	96,72	53,6	734,3	25,75	708,5
2.6	15-03-2012	09:45	23,0	2,64	18,4	0,247	35,96	1,224	53,6	664,3	27,65	636,6
2.7	15-03-2012	11:55	30,2	2,65	20,2	0,193	34,60	198,3	76,3	596,3	54,50	541,8
2.8	15-03-2012	15:00	40,6	2,70	21,0	0,189	32,11	533,8	105	476,6	24,98	451,6
2.9	15-03-2012	17:15	48,1	2,69	17,7	0,183	30,15	639,1	124	413,5	36,65	376,9

Tabela A5 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 20 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,8.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
3.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
3.1	23-03-2012	12:00	-	3,52	18,0	1,14	33,32	0,000	0,00	1134	36,90	1097
3.2	27-03-2012	11:20	0,00	2,76	16,4	0,759	61,50	0,000	0,00	730,5	30,35	700,2
3.3	27-03-2012	14:30	10,6	2,74	20,0	0,394	56,22	479,9	37,4	715,0	43,70	671,3
3.4	27-03-2012	16:20	16,8	2,83	19,7	0,301	59,99	187,3	68,1	611,0	66,50	544,5
3.5	27-03-2012	18:00	22,4	2,79	20,0	0,215	59,69	467,7	94,4	508,5	59,60	448,9
3.6	28-03-2012	09:45	22,4	2,84	19,7	0,210	59,09	0,000	94,4	399,8	35,78	364,0
3.7	28-03-2012	11:00	26,6	2,91	20,4	0,236	55,31	362,4	109	398,5	35,58	362,9
3.8	28-03-2012	12:10	30,5	2,92	20,7	0,153	52,44	279,1	127	324,3	35,58	288,7
3.9	28-03-2012	14:00	36,7	2,99	21,4	0,161	48,37	293,8	149	256,9	22,01	234,9

Tabela A6 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 80 mg/L a uma temperatura de 20 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,8.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
4.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
4.1	23-03-2012	12:00	-	3,52	18,0	1,14	33,32	0,000	0,00	1134	36,90	1097
4.3	29-03-2012	10:00	0,00	2,78	19,6	0,826	82,63	0,000	0,00	865,8	24,98	840,8
4.4	29-03-2012	11:50	6,16	2,75	20,0	0,569	60,59	314,6	17,4	843,0	47,23	795,8
4.5	29-03-2012	14:40	15,7	2,73	20,1	0,378	65,27	225,3	49,7	738,0	56,88	681,1
4.6	29-03-2012	16:30	21,8	2,72	20,7	0,274	63,01	224,0	77,3	634,0	59,93	574,1
4.7	29-03-2012	17:25	24,9	2,72	20,5	0,220	50,03	243,6	94,9	545,0	39,50	505,5
4.8	29-03-2012	18:15	27,7	2,76	19,6	0,211	63,01	56,32	107	531,8	46,05	485,7
4.9	30-03-2012	09:33	27,7	2,77	19,0	0,207	53,95	0,000	109	524,0	32,68	491,3
4.10	30-03-2012	10:30	30,9	2,82	21,0	0,212	78,38	439,5	123	433,8	46,13	387,6
4.11	30-03-2012	11:30	34,3	2,84	20,4	0,199	73,86	284,0	135	389,2	19,82	369,4
4.12	30-03-2012	13:55	42,4	2,84	21,0	0,128	59,90	564,4	162	311,9	21,60	290,3
4.13	30-03-2012	15:05	46,3	2,84	20,1	0,160	67,44	443,2	178	285,3	20,45	264,9

Tabela A7 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 100 mg/L a uma temperatura de 20 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,8.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
5.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
5.1	05-03-2012	11:00	-	2,84	21,0	1,17	15,96	0,000	0,00	755,8	10,60	745,2
5.2	14-03-2012	09:00	0,00	2,77	19,5	0,649	108,0	0,000	0,00	787,0	30,43	756,6
5.3	14-03-2012	11:05	7,00	2,71	20,0	0,455	63,10	317,1	24,1	699,3	43,40	655,9
5.4	14-03-2012	14:00	16,8	2,70	20,4	0,268	69,52	138,3	64,0	515,3	46,25	469,0
5.5	14-03-2012	15:30	20,2	2,71	19,9	0,247	65,93	265,7	76,0	426,8	19,80	407,0
5.6	14-03-2012	17:05	27,7	2,78	20,2	0,205	62,25	315,9	104	320,1	17,18	302,9
5.7	14-03-2012	18:00	32,1	2,82	19,9	0,187	61,50	215,5	126	272,1	18,30	253,8

Tabela A8 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 20 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,0.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
8.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
8.1	10-04-2012	09:00	0,00	2,00	19,3	0,752	50,18	0,000	0,00	820,8	30,38	790,4
8.2	10-04-2012	10:40	5,60	2,01	19,9	0,622	47,46	514,2	4,73	801,8	32,88	768,9
8.3	10-04-2012	13:45	16,0	1,99	20,4	0,607	57,58	502,0	15,4	912,8	34,33	878,4
8.4	10-04-2012	14:50	19,6	2,00	20,1	0,593	51,39	377,1	19,0	903,0	37,95	865,1
8.5	10-04-2012	15:55	23,2	1,98	19,4	0,424	56,22	515,4	23,7	953,8	37,15	916,6
8.6	10-04-2012	17:30	26,9	2,04	21,0	0,447	55,77	386,9	27,5	882,3	33,83	

Tabela A9 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 20 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,4.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
6.1	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
6.2	04-04-2012	13:30	-	2,30	20,0	0,671	46,71	0,000	0,00	705,0	28,00	677,0
6.3	04-04-2012	13:50	0,00	2,34	20,1	0,741	59,84	0,000	0,00	706,5	31,48	675,0
6.4	04-04-2012	14:50	3,36	2,36	20,1	0,565	56,22	418,7	9,77	716,5	36,18	680,3
6.5	04-04-2012	16:50	10,1	2,36	20,2	0,536	62,86	411,4	20,3	725,8	33,00	692,8
6.6	04-04-2012	19:00	17,4	2,39	20,1	0,318	55,01	339,1	39,5	680,8	31,70	649,1
6.7	05-04-2012	08:00	17,4	2,45	17,6	0,288	57,43	14,69	39,5	569,3	30,20	539,1
6.8	05-04-2012	08:45	19,9	2,45	20,0	0,259	57,88	488,5	47,1	593,3	44,43	548,8
6.9	11-04-2012	11:00	19,9	2,44	19,9	0,225	74,78	8,570	47,1	566,1	15,85	550,3
6.10	11-04-2012	12:10	25,5	2,44	20,8	0,285	69,95	248,5	58,2	526,1	29,94	496,2
6.11	11-04-2012	13:20	31,1	2,45	20,9	0,275	65,57	252,2	78,1	469,8	21,79	448,0

Tabela A10 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 20 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH =3,2.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
11.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
11.1	12-04-2012	09:15	0,00	3,21	20,5	0,582	28,30	0,000	0,00	668,8	29,98	638,8
11.2	12-04-2012	11:50	8,68	3,19	20,7	0,469	24,52	178,7	25,4	671,3	36,90	634,4
11.3	12-04-2012	14:15	16,8	3,21	20,7	0,358	30,41	504,4	40,8	703,3	49,15	654,1
11.4	12-04-2012	15:45	21,8	3,20	20,5	0,326	16,87	137,1	53,3	624,0	45,20	578,8
11.5	12-04-2012	17:15	26,9	3,18	20,2	0,267	39,77	203,2	69,3	590,8	46,28	544,5
11.6	12-04-2012	18:45	31,9	3,18	20,0	0,236	46,71	213,0	90,3	538,0	47,93	490,1
11.7	12-04-2012	20:15	36,9	3,19	20,0	0,178	38,56	134,7	111	491,8	47,95	443,8

Tabela A11 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 20 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 3,6.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
9.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
9.1	10-04-2012	19:00	0,00	3,65	20,8	0,628	33,73	0,000	0,00	698,3	20,20	678,1
9.2	10-04-2012	20:00	3,36	3,63	20,5	0,512	27,39	356,3	9,38	705,5	29,30	676,2
9.3	10-04-2012	21:55	9,80	3,59	20,5	0,433	54,10	323,2	17,7	705,0	37,30	667,7
9.4	10-04-2012	23:50	16,2	3,54	20,4	0,422	34,64	253,4	28,0	682,0	34,15	647,9
9.5	11-04-2012	01:20	21,3	3,59	20,7	0,398	39,16	184,9	37,2	659,0	35,65	623,4
9.6	11-04-2012	02:50	26,3	3,67	20,4	0,374	46,41	252,2	44,4	649,5	40,38	609,1

Tabela A12 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 10 °C após acidificação com H_2SO_4 a $\text{pH} = 2,8$.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
14.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
14.1	23-04-2012	08:50	-	2,81	9,20	0,730	29,54	0,000	0,00	781,0	30,20	750,8
14.2	23-04-2012	09:15	0,00	2,80	10,1	0,730	51,58	0,000	0,00	781,0	30,20	750,8
14.3	23-04-2012	11:22	7,11	2,76	10,4	0,493	27,58	517,9	6,85	703,3	37,95	665,3
14.4	23-04-2012	14:41	18,2	2,77	10,4	0,333	21,17	443,2	19,3	649,0	29,53	619,5
14.5	23-04-2012	17:06	26,4	2,82	10,0	0,287	31,96	402,8	33,0	610,3	35,88	574,4
14.6	23-04-2012	18:07	29,8	2,81	10,1	0,258	32,64	293,8	41,3	595,0	50,58	544,4
14.7	23-04-2012	19:07	33,1	2,79	9,90	0,228	32,71	192,2	50,3	566,0	68,60	497,4
14.8	23-04-2012	20:36	38,1	2,84	10,2	0,207	32,56	213,0	66,1	470,8	35,15	435,7
14.9	23-04-2012	22:06	43,2	2,86	9,80	0,175	33,16	230,2	81,4	408,0	30,17	377,8

Tabela A13 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 30 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,8.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
12.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
12.1	17-04-2012	08:40	-	2,34	17,0	0,631	25,73	0,000	0,00	695,5	28,50	667,0
12.2	17-04-2012	09:30	0,00	2,83	30,2	0,631	28,60	0,000	0,00	695,5	28,50	667,0
12.3	17-04-2012	10:59	4,98	2,78	30,3	0,442	48,26	40,40	20,9	647,8	42,35	605,4
12.4	17-04-2012	13:25	13,1	2,76	30,1	0,297	64,18	203,2	71,2	470,3	55,08	415,2
12.5	17-04-2012	14:25	16,5	2,80	29,9	0,220	60,03	251,0	96,2	392,0	47,40	344,6
12.6	17-04-2012	15:25	19,9	2,81	30,2	0,177	52,18	252,2	124	323,8	46,55	277,2
12.7	17-04-2012	16:22	23,1	2,83	29,8	0,161	50,29	149,4	149	259,3	22,42	236,9

Tabela A14 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 40 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,8.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
13.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
13.1	18-04-2012	09:06	-	2,80	37,7	0,709	18,90	0,000	0,00	759,8	29,15	730,6
13.2	18-04-2012	10:24	0,00	2,74	39,6	0,624	50,90	0,000	0,00	654,5	30,55	624,0
13.3	18-04-2012	12:00	5,37	2,79	39,5	0,333	52,48	134,7	52,9	593,3	69,33	523,9
13.4	18-04-2012	13:00	8,73	2,82	39,2	0,295	54,60	154,3	91,5	454,8	57,28	397,5
13.5	18-04-2012	14:00	12,1	2,82	39,4	0,206	62,14	211,8	155	303,8	43,00	260,8
13.6	18-04-2012	15:00	15,4	2,82	39,8	0,194	64,03	192,2	196	208,7	15,70	193,0

Tabela A15 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 50 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,8.

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
15.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
15.1	24-04-2012	09:15	-	2,84	47,8	0,593	22,22	0,000	0,00	676,0	14,98	661,0
15.2	24-04-2012	10:45	0,00	2,82	50,4	0,593	22,37	0,000	0,00	676,0	14,98	661,0
15.3	24-04-2012	11:33	2,69	2,76	49,0	0,397	34,45	225,3	22,8	632,8	15,92	616,9
15.4	24-04-2012	12:15	5,04	2,76	50,2	0,211	42,22	216,7	60,6	521,6	18,32	503,3
15.5	24-04-2012	13:25	8,96	2,84	49,1	0,162	45,69	533,8	116	379,9	13,64	366,3
15.6	24-04-2012	14:07	11,3	2,80	50,6	0,140	41,24	388,1	157	312,9	19,28	293,6
15.7	24-04-2012	15:04	14,5	2,85	51,3	0,106	36,56	221,6	187	253,2	16,26	236,9
15.8	24-04-2012	16:00	17,6	2,85	50,6	0,102	41,31	232,6	216	208,7	13,71	195,0

Tabela A16 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 30 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,8 e com uma intensidade de 20 W/m²

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
21.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
21.1	05-05-2012	10:45	-	2,83	29,3	0,650	25,54	0,000	0,00	718,5	36,73	681,8
21.2	05-05-2012	11:15	0,00	2,81	30,4	0,650	56,10	0,000	0,00	718,5	36,73	681,8
21.3	05-05-2012	12:45	2,52	2,81	30,1	0,599	47,58	0,000	5,55	682,5	34,43	648,1
21.4	05-05-2012	14:15	5,04	2,80	30,3	0,403	45,62	562,0	16,7	666,8	32,55	634,2
21.5	05-05-2012	15:15	6,72	2,80	30,4	0,368	42,60	434,6	24,9	668,0	37,60	630,4
21.6	05-05-2012	16:15	8,40	2,79	30,4	0,275	34,37	219,1	36,9	583,3	21,73	561,5
21.7	05-05-2012	17:15	10,1	2,80	30,5	0,264	41,62	263,2	52,5	583,3	21,78	561,5
21.8	05-05-2012	18:30	12,2	2,79	30,3	0,203	33,84	188,5	72,7	488,3	29,35	458,9
21.9	05-05-2012	19:30	13,9	2,80	30,1	0,173	33,84	187,3	94,7	424,5	31,53	393,0
21.10	05-05-2012	20:30	15,5	2,86	29,9	0,150	37,01	189,8	114	417,0	62,93	354,1
21.11	05-05-2012	21:30	17,2	2,79	29,9	0,148	35,13	400,3	131	373,5	36,50	337,0
21.12	05-05-2012	22:30	18,9	2,86	29,9	0,128	33,47	506,9	146	366,5	34,78	331,7

Tabela A17 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 30 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,8 e com uma intensidade de 60 W/m²

Amostra	Dia	Hora	QUV (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H2O2 (mg/L)	H2O2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
17.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
17.1	27-04-2012	09:45	-	2,79	30,50	0,672	20,79	0,000	0,00	750,8	16,90	733,9
17.2	27-04-2012	10:10	0,00	2,79	30,50	0,672	62,29	0,000	0,00	750,8	16,90	733,9
17.3	27-04-2012	11:10	5,14	2,79	31,00	0,391	32,33	0,000	0,00	729,3	37,08	692,2
17.4	27-04-2012	11:45	8,14	2,82	32,30	0,347	35,13	482,4	7,89	705,3	36,68	668,6
17.5	27-04-2012	13:30	17,1	2,77	33,30	0,250	35,58	454,2	13,9	558,2	31,41	526,8
17.6	27-04-2012	14:00	19,7	2,82	29,50	0,231	38,15	93,0	50,2	551,5	39,33	512,2
17.7	27-04-2012	14:45	23,6	2,85	31,50	0,194	38,37	336,7	64,4	462,9	33,96	428,9
17.8	27-04-2012	15:30	27,4	2,85	34,00	0,168	35,73	355,0	81,5	396,1	25,86	370,2
17.9	27-04-2012	16:30	32,5	2,78	32,00	0,149	31,88	428,5	94,7	358,8	31,87	326,9
17.10	27-04-2012	17:10	36,0	2,83	30,50	0,136	33,47	335,5	113	326,3	23,51	302,8

Tabela A18 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 30 °C após acidificação com $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ a pH = 2,8 e com uma intensidade de 40 W/m²

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
18.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
18.1	28-04-2012	08:23	-	2,80	30,0	0,681	26,15	0,000	0,00	697,0	8,425	688,6
18.2	28-04-2012	08:53	0,00	2,86	30,3	0,681	33,99	0,000	0,00	697,0	8,425	688,6
18.3	28-04-2012	09:30	2,07	2,83	30,7	0,401	31,81	455,4	5,61	698,0	21,70	676,3
18.4	28-04-2012	10:15	4,59	2,83	30,5	0,400	29,01	461,6	10,6	678,3	18,40	659,9
18.5	28-04-2012	11:10	7,67	2,82	30,7	0,336	27,43	437,1	16,4	667,5	20,78	646,7
18.6	28-04-2012	12:00	10,5	2,88	30,5	0,284	29,62	391,8	24,6	648,8	23,48	625,3
18.7	28-04-2012	13:05	14,1	2,84	30,5	0,243	31,43	524,0	41,2	629,3	44,35	584,9
18.8	28-04-2012	14:10	17,7	2,83	30,6	0,234	32,33	345,3	56,8	579,2	32,73	546,5
18.9	28-04-2012	15:20	21,7	2,82	30,8	0,207	29,54	203,2	71,2	526,6	35,99	490,6
18.10	28-04-2012	16:20	25,0	2,80	30,7	0,184	31,28	257,1	83,5	462,4	25,24	437,2
18.11	28-04-2012	17:20	28,4	2,80	30,7	0,172	28,86	231,4	94,9	426,0	27,85	398,2
18.12	28-04-2012	18:20	31,7	2,81	30,7	0,150	30,15	243,6	108	373,3	18,07	355,2

Tabela A19 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L a uma temperatura de 30 °C após acidificação com HCl a pH = 2,8 e com uma intensidade de 40 W/m²

Amostra	Dia	Hora	Q _{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	H ₂ O ₂ consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
19.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
19.1	30-04-2012	10:30	-	2,83	31,0	0,700	20,79	0,000	0,00	729,3	21,93	707,3
19.2	30-04-2012	10:45	0,00	2,82	31,4	0,700	48,41	0,000	0,00	729,3	21,93	707,3
19.3	30-04-2012	11:43	3,25	2,85	31,2	0,431	23,35	451,8	6,57	773,3	39,28	734,0
19.4	30-04-2012	13:55	10,6	2,88	31,5	0,359	26,37	408,9	28,4	707,0	50,93	656,1
19.5	30-04-2012	14:55	14,0	2,81	31,0	0,229	28,64	542,4	40,2	651,3	58,33	592,9
19.6	30-04-2012	15:57	17,5	2,84	30,7	0,208	31,20	226,5	55,5	609,0	59,33	549,7
19.7	30-04-2012	17:00	21,0	2,85	30,7	0,175	30,37	197,1	73,5	554,0	52,63	501,4
19.8	30-04-2012	18:00	24,3	2,79	30,6	0,144	29,92	331,8	89,4	505,5	51,18	454,3
19.9	30-04-2012	18:45	26,9	2,80	30,1	0,128	28,34	133,4	98,6	465,3	48,48	416,8

Tabela A20 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{2+} de 60 mg/L+ 900 mg/L de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a uma temperatura de 30 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,8 e com uma intensidade de 40 W/m²

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
20.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
20.1	02-05-2012	09:30	-	2,83	30,6	0,723	21,77	0,000	0,00	704,5	34,08	670,4
20.2	02-05-2012	09:58	0,00	2,80	31,3	0,723	77,16	0,000	0,00	704,5	34,08	670,4
20.3	02-05-2012	11:00	3,47	2,83	30,1	0,622	89,38	547,3	12,8	842,0	61,85	780,2
20.4	02-05-2012	11:45	5,99	2,84	30,4	0,597	81,69	369,7	23,2	845,8	68,20	777,6
20.5	02-05-2012	13:30	11,9	2,83	30,1	0,345	68,03	236,3	60,2	762,5	78,70	683,8
20.6	02-05-2012	14:24	14,9	2,82	30,4	0,302	62,29	399,1	71,3	640,3	60,03	580,2
20.7	02-05-2012	15:30	18,6	2,84	30,3	0,231	56,93	478,7	91,0	578,8	72,03	506,7
20.8	02-05-2012	16:30	21,9	2,86	30,3	0,207	51,73	380,8	109	512,3	61,00	451,3
20.9	02-05-2012	17:30	25,3	2,80	30,3	0,199	53,77	406,5	125	400,1	30,89	369,2
20.10	02-05-2012	18:05	27,3	2,81	30,3	0,197	54,37	429,7	132	386,0	31,74	354,3

Tabela A21 Resultados obtidos no âmbito do ensaio realizado com uma concentração de Fe^{3+} de 60 mg/L+ 600 mg/L de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a uma temperatura de 30 °C após acidificação com H_2SO_4 a pH = 2,8 e com uma intensidade de 40 W/m²

Amostra	Dia	Hora	Q_{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm (1/25)	Ferro (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	H_2O_2 consumido (mM)	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COD (mg/L)
24.0	04-03-2012	11:00	-	7,98	14,6	1,40	8,346	0,000	0,00	3187	1768	1419
24.1	10-05-2012	09:30	-	2,84	25,9	0,833	23,05	0,000	0,00	750,8	17,58	733,2
24.2	10-05-2012	10:00	0,00	2,80	30,2	0,833	63,73	0,000	29,4	750,8	17,58	733,2
24.3	10-05-2012	11:00	3,36	2,82	30,3	0,601	70,44	0,000	34,6	743,5	46,85	696,7
24.4	10-05-2012	11:45	5,88	2,82	29,4	0,545	68,56	546,0	42,3	751,5	33,60	717,9
24.5	10-05-2012	12:30	8,40	2,82	30,3	0,469	56,26	465,2	68,0	712,8	35,53	677,2
24.6	10-05-2012	13:30	11,8	2,80	30,1	0,318	62,07	309,7	84,7	612,5	36,23	576,3
24.7	10-05-2012	14:15	14,3	2,82	31,0	0,236	49,01	187,3	103	533,8	33,65	500,1
24.8	10-05-2012	15:00	16,8	2,83	30,9	0,186	40,26	155,5	121	439,0	36,18	402,8
24.9	10-05-2012	15:45	19,3	2,83	29,9	0,169	34,75	161,6	142	381,5	44,50	337,0
24.10	10-05-2012	16:30	21,8	2,86	29,7	0,143	32,18	249,8	151	335,8	36,63	299,1
24.11	10-05-2012	17:15	24,3	2,86	30,0	0,122	31,66	361,2	160	297,5	29,83	267,7
24.12	10-05-2012	18:00	26,9	2,83	30,1	0,115	32,26	322,0	160	276,0	20,53	255,5